



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

생활과학석사 학위논문

안토시아닌계 천연염재의 견직물에 대한 염색성

- 블루베리와 적양배추 추출물의 비교 -

Dyeing properties of natural
Anthocyanins dyes on silk

2016 년 2 월

서울대학교 대학원

의류학과

허 현 주

안토시아닌계 천연염색재의 견직물에 대한 염색성

- 블루베리와 적양배추 추출물의 비교 -

지도교수 유 효 선

이 논문을 생활과학석사 학위논문으로 제출함
2016 년 2 월

서울대학교 대학원
의류학과
허 현 주

허현주의 생활과학석사 학위논문을 인준함
2016 년 2 월

위 원 장 _____ (인)

부위원장 _____ (인)

위 원 _____ (인)

초 록

블루베리와 적양배추에 함유된 각각의 anthocyanin의 성분을 분석하고, 천연염색 고유의 기능성을 유지하면서도 색상다양화를 위하여 천연 단백질 섬유인 견직물에 염색하였을 때 염색 조건(염색 시간, 염색 온도, pH)에 따른 색상 변화와 염색성을 비교 분석 하여 연구해 보고자 한다. 실제 천연염색을 통하여 색채의 재현성을 향상시켜 다양한 색상의 염색물을 얻고 과학적인 실험에 의해 천연염료에 대한 객관적인 표준화된 데이터를 제공함으로써 천연염색 제품의 기능성 및 실용성의 신뢰도를 높이하고자 한다.

본 연구에서는 두 가지 염재의 최적 추출조건을 설정하여 추출물의 흡광도를 적양배추의 최대 흡광도 값인 0.8로 농도를 동일하게 조정하였다. 먼저 염색 온도, 염색 시간을 변화하여 견직물에 염색을 하였고 각 염재 별 최적 염색조건에서 pH를 변화시키면서 염색성과 색상 변화를 살펴보고 추가로 일광견뢰도와 세탁견뢰도 실험을 실시하였다. 본 연구의 결과는 다음과 같다.

HPLC와 MS를 통해 블루베리 추출물의 anthocyanin의 주요 색소 성분은 Delphinidin (303g/mol)과 Europinidin, Malvidin, Petunidin, Pulchellidin 등 이고 적양배추 추출물의 경우 Aurantinidin - O-glucoside (449g/mol) 와 Delphinidin, Cyanidin-O-glucoside, Petunidin - O-glucoside, Pulchellidin -O-glucoside로 성분의 화학적 구조에 차이가 있었다.

블루베리는 1:1의 액비로 80℃에서 4시간 동안 2회 반복 추출하였고 적양배추는 1:2의 액비로 95℃에서 40분 동안 2회 반복

추출하였다. 각각의 최적 염색조건은 각각 염색 시간 30분, 염색 온도 40℃과 염색 시간 30분, 염색 온도 80℃로 설정하였다.

블루베리의 경우 염색 온도가 저온(실온)에서 고온으로 증가할수록 K/S값은 감소하였고 적양배추의 경우 염색 온도가 증가할수록 K/S값이 증가하는 것으로 나타났다.

염색 시료의 색상을 살펴보면 전반적으로 적양배추가 블루베리보다 L*값이 높았다. CIE a*, b*값의 경우 블루베리 추출물은 염색 온도와 염색 시간이 증가할수록 a*값은 큰 차이가 없지만 b*값은 증가하는 경향을 나타내었다. 육안으로 봤을 때 전반적으로 어두운 redness와 blueness가 혼합된 red-purple색 계열에서 고온으로 갈수록 brown에 가까운 색으로 변화하였다. 적양배추 추출물은 염색온도와 염색시간이 증가할수록 a*값은 점차 감소하고 b*값은 증가하는 경향을 나타내었다. 육안으로 봤을 때 전반적으로 redness와 blueness가 혼합된 밝은 보라색으로 채도가 높은 violet이었다.

pH의 변화에 따른 K/S값의 변화는 화학적 성분의 차이로 인하여 염색했을 때 차이가 보인다. 두 염재 모두 산성조건인 pH 3에서 염색성이 가장 우수한 것을 알 수 있었다. 전반적으로 pH 3 이후부터 pH가 증가함에 따라 L*값이 증가하여 색상이 밝아지는 경향을 보였고 pH 3일 때 최저값, pH 11일 때 최대값을 나타내었다. CIE a*, b*값의 경우 블루베리 추출물로 염색한 견직물은 pH가 증가할수록 R-RP-YR의 색상으로 변화하였고 자주색 계열에 가까운 색상을 나타내었다. 육안으로 봤을 때 전반적으로 reddish한 purple색으로 나타났고 특히 높은 pH에서 염색한 시료는 거의 미색이었다. 적양배추 추출물로 염색한 견직물은 전체적으로 violet에 비슷한 red 계열의 색상을 나타내었고 pH가 증가할수록 YR-P-RP-YR의 색상으로 변화하였다.

블루베리 추출물을 이용하여 염색한 견직물 시료의 경우 세탁견뢰도에서 pH 2.3-7.5의 조건에서는 1급으로 낮은 견뢰도를 보였으나 pH 9와 11에서 각각 2-3, 3-4급의 높은 견뢰도를 나타내 일광견뢰도와 마찬가지로 pH가 증가할수록 우수한 세탁견뢰도 값이 나타났다.

적양배추 추출물을 이용하여 염색한 견직물 시료의 경우 또한 세탁견뢰도는 pH 2.3-7.5의 조건에서는 1급, pH 9에서는 1-2급으로 낮은 견뢰도를 보였으나 pH 11일 때 4급의 높은 견뢰도를 나타내 높은 pH에서 우수한 세탁견뢰도 값이 나타났다.

주요어 : 안토시아닌(Anthocyanins), 블루베리(*Vaccinium corymbosum*), 적양배추(*Brassica oleracea* var. *capitata* f. *rubra*), 염색성, 염색견뢰도

학 번 : 2014-20369

목 차

I. 서	론	1
II. 실	험	9
1. 시료 및 시약		9
1.1. 시료		9
1.2. 염재		9
1.3. 시약		10
2. 실험 방법		10
2.1. 건의 정련		10
2.2. 염액 추출		10
2.3. 농도 조정		11
2.4. 염색		13
3. 측정 방법		13
3.1. HPLC 및 MS 분석		14
3.2. 염색성 측정		15
3.3. 표면색 측정		16
3.4. 염색건뢰도		16

III. 결과 및 고찰 17

1. 추출성분의 화학적 구조 17

2. 추출물의 농도에 따른 영향 22

2.1. 추출물의 농도 22

2.2. 염색 농도 설정 24

3. 염색 시간과 온도에 따른 영향 26

3.1. 블루베리 26

3.1.1. 염색성 26

3.1.2. 표면색 28

3.2. 적양배추 33

3.2.1. 염색성 33

3.2.2. 표면색 35

4. 염색 시간과 온도에 따른 2가지 염재의 비교 40

4.1. 염색성 40

4.2. 표면색 42

5. 염액의 pH에 따른 영향 45

5.1. 블루베리 45

5.1.1. 염색성 45

5.1.2. 표면색 48

5.2. 적양배추	54
5.2.1. 염색성	54
5.2.2. 표면색	56
 6. pH에 따른 2가지 염재의 비교	60
6.1. 염색성	60
6.2. 표면색	62
 7. 염색건뢰도	65
7.1. 일광건뢰도	65
7.2. 세탁건뢰도	66
 IV. 결 론	68
 참고문헌	72
 Abstract	77
 부 록	80

List of Tables

Table 1 Characteristics of fabric	9
Table 2 Calibration Curves	12
Table 3 HPLC operating conditions	15
Table 4 Characteristics of test samples	18
Table 5 Main anthocyanin components of Sample 1 & Sample 2 ...	20
Table 6 Absorbance of Blueberry & Red Cabbage extracted solution	22
Table 7 Absorbance of Blueberry & Red Cabbage extracted solution (Dilution rate from 1 to 100)	25
Table 8 Effect of dyeing time and temperature on Munsell values of silk fabric dyed with Blueberry	32
Table 9 Effect of dyeing time and temperature on Munsell values of silk fabric dyed with Red Cabbage	39
Table 10 Effect of pH value on Munsell values of silk fabric dyed with Blueberry solution of Abs. 0.8	52
Table 11 Effect of pH value on Munsell values of silk fabric dyed with Blueberry solution of Abs. 7.041	53
Table 12 Effect of pH value on Munsell values of silk fabric dyed with Red Cabbage	59
Table 13 Light fastness and Wash fastness of silk fabrics dyed with Blueberry and Red Cabbage	67

List of Appendix - Tables

Appendix-Table 1 Effect of dyeing time and temperature on L*,a*,b* of silk fabric dyed with Blueberry	80
Appendix-Table 2 Effect of dyeing time and temperature on L*,a*,b* of silk fabric dyed with Red Cabbage	81
Appendix-Table 3 Effect of dyeing time and temperature on K/S values of silk fabrics dyed with Blueberry and Red Cabbage	82
Appendix-Table 4 Lightness of silk fabrics dyed with Blueberry and Red Cabbage	83
Appendix-Table 5 Effect of dyeing time and temperature on L*,a*,b* of silk fabric dyed with Blueberry solution of Abs. 0.8	84
Appendix-Table 6 Effect of dyeing time and temperature on L*,a*,b* of silk fabric dyed with Blueberry solution of Abs. 7.041	85
Appendix-Table 7 Effect of dyeing time and temperature on L*,a*,b* of silk fabric dyed with Red Cabbage	86
Appendix-Table 8 Effect of pH values of silk fabrics dyed with Blueberry and Red Cabbage	87
Appendix-Table 9 Lightness of silk fabrics dyed with Blueberry and Red Cabbage	88
Appendix-Table 10 Sample of silk fabrics dyed with Blueberry and Red Cabbage	89
Appendix-Table 11 Sample of silk fabrics dyed with Blueberry and Red Cabbage	91

List of Figures

Figure 1. Basic structure of Anthocyanin	4
Figure 2. Blueberry fruits	6
Figure 3. Red Cabbage plant	6
Figure 4. Red cabbage Anthocyanin chemical structure from low pH to high pH	6
Figure 5. Calibration Curves of Blueberry	11
Figure 6. Calibration Curves of Red Cabbage	12
Figure 7. HPLC Chromatogram of extract of Sample 1	18
Figure 8. HPLC Chromatogram of extract of Sample 2	18
Figure 9. MS Chromatogram of Sample 1	19
Figure 10. MS Chromatogram of Sample 2	19
Figure 11. The absorbance spectrum of Blueberry extracted solution	23
Figure 12. The absorbance spectrum of Red Cabbage extracted solution	23
Figure 13. Effect of dyeing time and temperature on K/S values of silk fabrics dyed with Blueberry	27
Figure 14. Lightness of silk fabric dyed with Blueberry	29
Figure 15. a*, b* diagram of silk fabric dyed with Blueberry	30
Figure 16. a*, b* diagram of silk fabric dyed with Blueberry	31
Figure 17. Effect of dyeing time and temperature on K/S values of silk fabrics dyed with Red Cabbage	34
Figure 18. Lightness of silk fabric dyed with Red Cabbage	36

Figure 19. a*, b* diagram silk fabric dyed with Red Cabbage	37
Figure 20. a*, b* diagram silk fabric dyed with Red Cabbage	38
Figure 21. Effect of dyeing time and temperature on K/S values of silk fabrics dyed with Blueberry and Red Cabbage	41
Figure 22. Lightness of silk fabrics dyed with Blueberry and Red Cabbage	43
Figure 23. a*, b* diagram of silk fabrics dyed with Blueberry and Red Cabbage	44
Figure 24. Effect of pH value on K/S values of silk fabrics dyed with Blueberry	47
Figure 25. Lightness of silk fabric dyed with Blueberry	49
Figure 26. a*, b* diagram of silk fabric dyed with Blueberry solution of Abs. 0.8	50
Figure 27. a*, b* diagram of silk fabric dyed with Blueberry solution of Abs. 7.041	51
Figure 28. Effect of pH value on K/S values of silk fabrics dyed with Red Cabbage	55
Figure 29. Lightness of silk fabric dyed with Red Cabbage	57
Figure 30. a*, b* diagram silk fabric dyed with Red Cabbage	58
Figure 31. Effect of pH values of silk fabrics dyed with Blueberry and Red Cabbage	61
Figure 32. Lightness of silk fabrics dyed with Blueberry and Red Cabbage	63
Figure 33. a*, b* diagram of silk fabrics dyed with Blueberry and Red Cabbage	64

I. 서론

천연염색에 이용되는 염재는 크게 동물, 식물, 광물로 구분할 수 있지만 실제로 식물이 대부분을 차지하고 대부분이 약재나 식용으로 사용된다(정영옥 외, 2002). 식물을 염재로 이용한 천연염색은 정제된 화학염료에 비해 복합성분의 색소를 함유하므로 자연스런 발색 효과를 나타낸다. 변퇴색이 일어나도 안정된 색감을 나타낼 수 있고 염색 조건에 따라 다양한 명도와 색상을 발현할 수 있다(양진숙 외, 2006; 권민준 외, 2004; 오윤정, 2001). 색은 인간의 감성을 자극하는 가장 표면적인 것으로(김희정, 1997) 색에 대한 인식과 경험은 일상적인 현상으로 일상생활에서 상당한 영향을 미치며 인간으로 하여금 감성적인미를 추구하게 하는 것이다(주소현 등, 2002). 패션에서도 색은 디자인의 요소로 제품의 부가가치를 더욱 증대시키며 소비자의 패션 제품에 대한 구매 결정과 만족도에 지대한 영향을 미친다(임연웅, 1994).

최초의 합성염료인 보라색의 모브(mauve)를 1856년 영국의 Perkin이 합성한 후 염색은 점차 경제적이고 과학적인 방법으로 발전하였다. 그러나 최근에는 염색 과정에서 배출되는 폐수 등 환경오염 문제와 일부 인체에 유해한 합성염료의 악영향 등으로 천연염료에 대한 관심이 높아지고 있다(주영주, 2006). 특히 경제적, 문화적, 사회적 발전이 부상함에 따라 녹색성장을 지향하는 정부의 시책과도 연계가 되어 천연염색 연구는 친환경 소재로의 부가가치를 높일 수 있는 효과가 있다(양현아, 2015). 또한 친환경적이고 고기능, 고감성, 자연스러운 색상 발현 등의 장점이 부각되어(배연화, 2005) 패션에 있어서 소재의 다양화, 개성화 등의 경향이 주목받으면서 천연염색에 대한 관심이 고조되고 있다. 최근 해외 염색 업체와 원단회사에서는 합성염료로 인한

환경오염을 극복하기 위해 정기적으로 염색 및 텍스타일 프린팅에 천연염료를 사용하고 있다. 그러나 여전히 천연염색은 재료 구입이 용이하지 않고 염료를 작물 상태로 보관하였다가 염색할 때마다 염액을 추출해야 하는 번거로움이 있어 합성염료에 비하면 사용량이 매우 적은 실정이다. 또한 염색공정에 대한 기술 접목 및 개발이 늦어지고 대량 생산을 위한 산업화가 진전되지 않아 제품의 기능성 및 실용성에 대해 소비자의 선호가 크지 않기 때문에 천연염료에 대한 과학적인 표준화된 데이터가 필요하다. 합성염료에 비해 천연염료는 섬유고분자에 대한 염착성이 크지 않기 때문에 짙은 색상을 얻기 위해서 반복 염색을 하다보면 색상의 균일성이 저하된다. 다색성 염료가 대부분인 천연염료는 특정 색상의 발현을 위해서 금속 매염제를 사용하게 되고 이는 환경 친화적이라는 천연염색의 최대 장점이 급감되고 있어서 (Kwak & Lee, 2010) 최근에는 무매염 방식이나 오배자, 철장액(박선헌, 2010) 등 천연 매염제를 사용하는 연구가 주목받고 있다.

Chromatography를 이용한 천연염재 내 색소의 분리기술이 개발되고 천연염색에 이용하는 것이 연구되고 있다. 그 중 안토시아닌계 색소(Anthocyanins)는 플라보노이드(flavonoid)의 일종으로 식물의 꽃, 열매, 줄기, 잎 등에서 발견되고 적, 자, 청색 등 색상을 띠고 있는 색소 배당체이다. 이러한 색상은 우리나라에서는 궁중을 중심으로 지배 계층의 신분의 고귀함을 나타내기 위하여 사용된 귀품이 있고 우아한 색상의(전영자, 2008) 색소로 사용되었다.

Anthocyanin은 산, 알칼리, 효소 등에 의하여 가수분해 되어 아글리콘 (aglycone)인 anthocyanidin과 당으로 분리된다. Figure 1과 같이 2-phenyl-3 ,5, 7-trihydroxyflavylium 의 기본 구조를 가지고 있고 anthocyanidin의 phenyl 기의 OH기의 위치에 따라 pelargonidin,

cyanidin, delphinidin으로 구별되며 그 외에는 peonidin, petunidin, malvidin 등이 있다(김용호, 2009). Anthocyanin은 물과 알코올에는 비교적 잘 녹고 에테르, 벤젠에는 녹지 않는다. Anthocyanin은 pH에 따른 안정성이 떨어져 색소로서의 이용이 제한적이었으나(홍격옥 외, 2013; 신화남 외, 2014), 최근 항산화, 시력개선 효과 등이 알려지고 조건에 따라 다양한 색을 표현할 수 있는 다색성 염료임이 부각되어짐에 따라 천연염색에 관한 연구가 활발해지고 있다. Anthocyanin은 pH에 따라 네 개 이상의 수산기를 가지고 있기 때문에 산성 용액에는 비교적 안정하지만 알칼리용액에서는 불안정하여 anthocyanin의 phenyl기의 수산기(-OH)가 증가하면 청색이 진해지고, methoxy기(-OCH₃)가 증가하면 적색으로 더 가깝게 색이 진해지는 특성이 있어서 지시약으로 사용되고 있다(양현아 외, 2015; 서은성, 2015). pH가 높아짐에 따라 색소 파괴가 많아지는 현상은 anthocyanin이 안정한 양 ion으로부터 불안정한 비ion으로 되기 때문이며 이 결과는 오미자 anthocyanin의 경우와 유사하였다(심기환 외, 1994). 또한 anthocyanin은 산소가 존재하지 않는 상태에서는 안정성이 좋으나 산소와의 결합으로 산화되면 색이 갈색으로 변화하는(양현아 외, 2015) 성질이 있기 때문에 anthocyanin을 함유하는 식품은 가공이나 저장 중에 아름다운 천연의 붉은색 또는 자주색으로부터 갈색으로 변하여 품질의 저하가 일어난다(이란숙, 1997). 열, pH, 광선 등 다른 요소에 의해 파괴되기 쉬우므로 낮은 온도에서 당 이외의 것은 첨가하지 않은 채 보관해야 한다(김영희, 2011).

포도 껍질(유혜자, 2000), 자색 고구마(이란숙 외, 1996), 오디(윤석화 외, 2010), 나무 딸기(주광지 외, 1983) 등 anthocyanin을 함유한 염색의 종류에 따른 연구들이 있지만 대부분 anthocyanin에 관한

연구들은 추출법을 제시하거나 성분을 분석하는 정도로 식물염색에 관련된 연구는 부족한 실정이다.

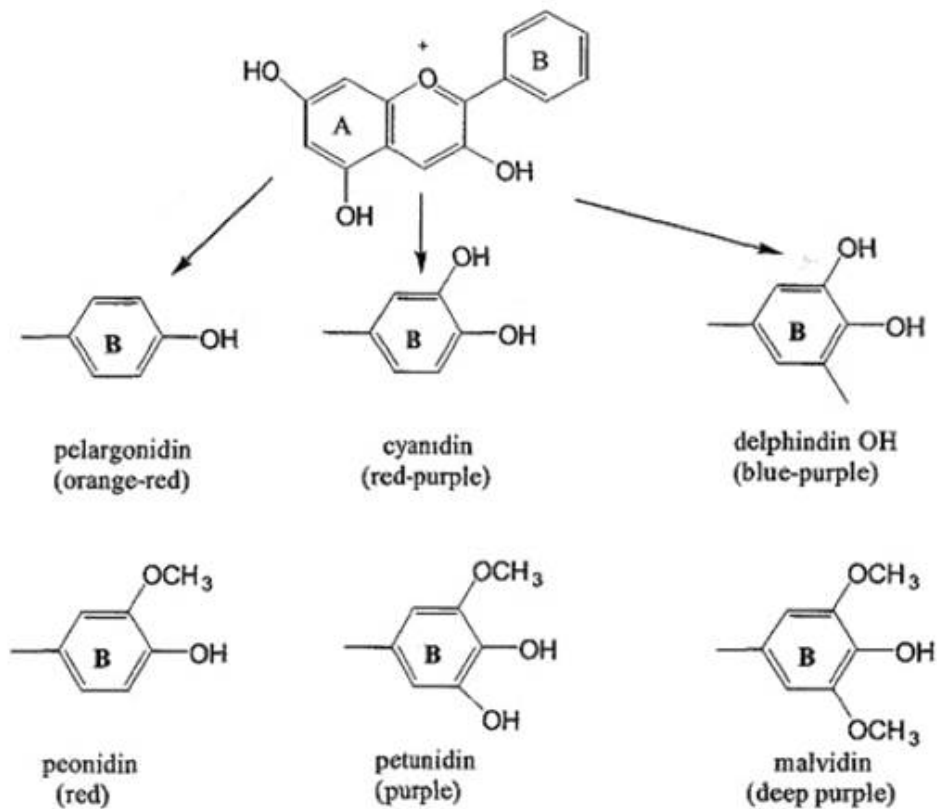


Figure 1. Basic structure of Anthocyanins

블루베리(*Vaccinium corymbosum*)는 진달래과(Ericaceae) 산앵두나무속(*Vaccinium*)에 속하는 관목성 식물로서 400여종이 있으며, 주로 동남아시아에 분포하고 있다(Figure 2). 블루베리는 항산화 작용과 시력증진작용 등의 강력한 기능성을 보유한 원예작물이며(Schmidt BM, et al, 2004) 열매에는 자당, 전화당, 사과산, 안토시안, 우르솔산의

성분이 있다. 열매의 anthocyanin은 열이나 pH와 광선 등에 과민하고 색소의 분리 및 정제가 힘들며 단백질이 이산화황(SO₂)과 반응하면 침전물이 형성되는 문제점으로 안정적인 색의 유지가 어려워 색소로서의 활용성이 낮은 단점을 가지고 있다(윤주미 외, 1997). 하지만 블루베리에 함유된 탄닌(Tannin) 성분은(Wang et al, 2010; Sembratowicz et al, 2008; Garcíaa et al, 2008) 염색과정에서 매염제의 역할을 하므로(정종석 외, 2008; Bechtold et al, 2007; Arslan-Alaton et al, 2007; 조정국 외, 2001) anthocyanin의 낮은 염착력을 보완할 수 있다고 사료된다. 블루베리에 대한 연구로는 천연 염모제로서의 유용성(장미녀, 2010) 및 모발염색 특성에 있어서 색상 발현(서은성, 2015)에 관한 연구 등이 있다. 식품분야에서의 영양성분 분석 및 항산화 활성 등 실용화에 대한 보고되어지고 있으며 이를 통해 블루베리에 함유되어 있는 페놀화합물들을 분리, 공정한 결과 15종류의 anthocyanin 화합물들이 있다는 사실을 밝히었다(허호진, 2008 ; 권다애, 2014). 그러나 Anthocyanin을 이용한 식물에 대한 천연염색의 색 발현과 염색성에 관련한 연구는 미흡한 실정이다.

적양배추(*Brassica oleracea* var. *capitata* f. *rubra*)는 십자화과에 속하는 양배추의 한 종류로 표피는 적자색, 잎의 살은 백색을 띤다(Figure 3). 적자색은 천연색소인 anthocyanin에 의한다. 적양배추는 1570년 영국에서 처음으로 재배된 기록이 있고 우리나라에서는 아직 재배가 적으나 비교적 장기간 보관이 가능하다. 외엽은 보라색으로 납질이 많고 포기는 둥근형, 만생으로 외엽에 비하여 알이 작으며 육질이 단단하다. 내한성은 강하나 추대되기 쉽고, 냉량지의 봄 파종, 중간지 및 난지의 여름 파종에만 적합하다(김호정, 2004). 백색 양배추보다 과당과 포도당, 식물성 단백질 리신, 비타민C 등의 영양

성분이 더 많고 노화방지와 수은중독 방지, 간 기능 회복 등의 역할을 하는 셀레늄(selenium)도 풍부하다. 현재 적양배추의 anthocyanin에 관한 연구들은 색소 추출법(J. Chandrasekhar et al, 2012), 적양배추를 이용한 천연 염모제의 염색성(김효정, 2004; 김경아, 2010), 의약분야에서 pH 지시약(pH indicator)으로서의 활용가능성(Neela Chigurupati, 2002) 등이 있지만(Figure 4) 색소를 식물염색에 다양하게 활용한 추가적인 연구가 필요하다.



Figure 2. Blueberry fruits



Figure 3. Red Cabbage plant

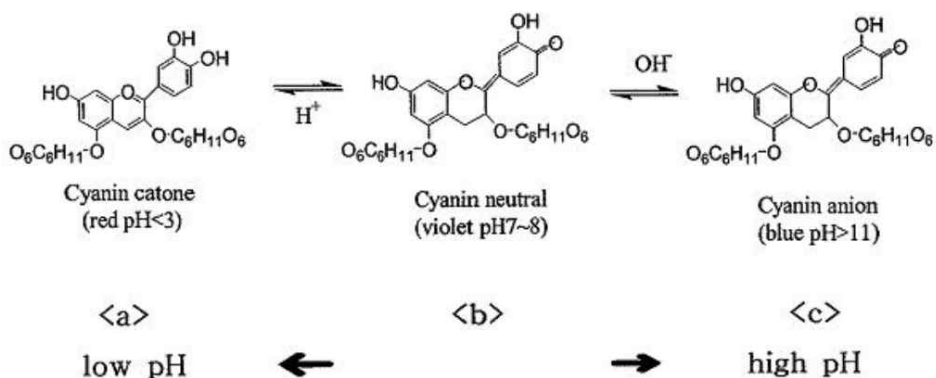


Figure 4. Red cabbage Anthocyanin chemical structure from low pH to high pH

Anthocyanin의 pH에 따른 색상은 일반적으로 산성용액(pH<7)에서는 적색, 중성용액(pH=7)에서는 자색, 알칼리용액(pH>7)에서는 청색을 나타내고 높은 pH에서는 색소가 분해된다(Figure 4). 석류색소를 견섬유에 염색한 연구(신윤숙 외, 2001) 및 폐기된 포도액, 장미꽃 추출물, 오디 추출액에 의한 견직물의 염색성에 대한 연구(정영옥 외, 2002); 남성우, 2004; 윤석한, 2010)에서 이를 밝혀내었고 블루베리 추출물의 모발염색성에 대한 연구(서은성, 2015)에서도 같은 결과를 볼 수 있었다. 적양배추 추출물은 견직물에 대하여 매염제에 따른 pH별 색상 변화를 알 수 있었다(Chien-Kuo Yen et al, 2012). 블루베리와 적양배추를 염재로 한 직물의 염색에 대한 선행연구가 거의 없기 때문에 본 연구에서는, 대부분의 천연염료가 양이온성으로 분자 내에 염기성 염료에 대한 염착 좌석을 지닌 단백질 섬유에는 비교적 염색이 용이하고(강성일 외, 2003) 견섬유의 분자구조 내에 염료와 친화력이 매우 큰 $-NH_2$ 기나 $-COOH$ 기를 다수 함유하고 있어서 진한 색상으로 염색이 된다(권주희, 2011)는 선행연구를 바탕으로 견직물로 시료를 정하였다.

이처럼 본 연구에서는 Chromatography를 이용하여 blue계열의 블루베리와 red-purple계열의 적양배추에 함유된 각각의 anthocyanin의 성분을 분석하고, 천연염색 고유의 기능성을 유지하면서도 색상다양화를 위하여 천연 단백질 섬유인 견직물에 염색하였을 때 pH 조건에 따른 색상 변화와 염색성을 비교 하여 연구해 보고자 한다. 실제 천연염색을 통하여 색채의 재현성을 향상시켜 다양한 색상의 염색물을 얻고 과학적인 실험에 의해 천연염료에 대한 객관적인 표준화된 데이터를 제공함으로써 천연염색 제품의 기능성 및 실용성의 신뢰도를 높이고자 한다.

안토시아닌계 천연염재 중 그 함량이 상대적으로 높은 블루베리 과실(*Vaccinium corymbosum*)과 적양배추(*Brassica oleracea* var. *capitata* f. *rubra*)를 선정하여 anthocyanin의 화학적 성분을 확인하고 그에 따른 색상 변화와 염색성에 대한 비교 분석 연구를 진행하였다. 2가지 염액의 흡광도 모두 적양배추의 최대 흡광도에 맞춰 0.8로 동일하게 농도를 조절하였고 염색 시간과 염색 온도를 변화시켜 최적 염색조건을 설정하였다. 각각의 최적 염색조건에서 염색 pH를 변화시키면서 색상 변화와 염색성을 비교 분석하였다.

연구 내용으로는,

1. HPLC와 MS를 사용하여 2가지 염재의 anthocyanin의 화학적 성분 및 구조를 확인한다.
2. 블루베리 추출물과 적양배추 추출물의 흡광도를 측정하여 농도를 통일하였다.
3. 염색 시간과 염색온도에 변화를 주어 각각의 최적 염색조건을 설정하여 염색된 견직물의 K/S값을 통해 염색성을 확인하고 CIE Lab color index와 Munsell 값으로 표면색을 측정하여 비교 분석하였다.
4. 각각의 최적 염색조건에서 pH 별로 염색을 실시하여 같은 방법으로 염색성과 표면색을 비교 분석하였다.
5. 일광견뢰도는 KS K ISO 105 B02: 2010에 따라 측정하고 세탁견뢰도는 KS K ISO 105 C10: 2010을 통해 측정하였다.

이를 통해 본 연구는 식물염색에 있어서 anthocyanin 색소의 화학적 구조에 따른 색상 발현의 과학적인 데이터를 구축하여 패션 산업에서 천연염색을 통한 색상의 재현성을 높이는데 활용될 수 있는 유용한 참고자료로 제안하고자 한다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

1.1. 시료

본 연구에 사용된 시료는 시판 견직물로, 시료의 특성은 다음 Table 1과 같다.

Table 1 Characteristics of fabric

Fiber	Weave	Fabric count
Silk 100%	Plain	154 X 104/inch ²
Fabric weight	Thickness	Yarn count
36.5±2 g/m ²	0.05mm	57D X 57D (Warp, Weft)

1.2. 염재

염재는 모두 농약 처리를 하지 않은 것으로 시중에서 엘리자베스 종과 넬슨 종을 블렌딩한 다품종 블루베리(국내산, 경기도 여주)와 적양배추(국내산, 충청북도 청주)를 구입하여 냉동 보관하여 사용하였다.

1.3. 시약

Marseilles Soap을 사용하여 견직물을 정련하였고 염욕의 pH 조정을 위해 수산화나트륨 (NaOH, sodium hydroxide, Duksan Pure Chemical Co.,Ltd)과 아세트산 (CH₃COOH, acetic acid glacial, Duksan Pure Chemical Co.,Ltd) 1급을 사용하였다.

2. 실험 방법

2.1. 견의 정련

Marseilles Soap 농도 0.3%(o.w.f.), 액비 1:50, 60℃에서 60분 동안 정련 한 후 증류수로 수세하고 자연 건조하여 사용하였다(윤성화, 2014).

2.2. 염액 추출

선행연구를 바탕으로 블루베리 염액은 블루베리 생과 5kg을 증류수 1:1의 액비로 80℃에서 4시간 동안 1차 추출하였고 1차 추출액에 동일한 조건으로 2차 추출한 후, 1차, 2차 추출물의 혼합한 용액을 염액으로 사용하였다. 적양배추는 겉껍질을 떼어내고 사방 2x2 cm 길이로 자른 후, 5kg을 증류수 1:2의 액비로 95℃에서 40분 동안 1차 추출하였

고 마찬가지로 동일한 조건으로 2차 추출하여 1차, 2차 추출물을 혼합하여 염액으로 사용하였다. 추출 과정에서 수분의 증발과 염재의 수분 흡수로 인하여 약 20%의 염액이 소실되었다. 두 가지 염액은 모두 냉장 보관하여 실험에 사용하였다.

2.3. 농도 조정

추출 과정에서 2회 반복 추출하여 혼합한 염액의 흡광도는 염재에 따라 다르게 나타났다. 각 염액을 5, 10, 25, 100배 희석하여 흡광도를 측정하고 이를 통해 검량곡선을 계산하여 비교 분석하였다. 블루베리의 흡광도가 적양배추의 흡광도와 현저한 차이가 나타났기 때문에 본 실험에서는 추출액의 염색성과 색상을 비교하고자 흡광도 0.8의 농도를 맞추기 위해 블루베리는 10배 희석하고 적양배추는 원액을 사용하였다. 이를 Figure 5, Figure 6과 Table 2에 정리하여 나타내었다.

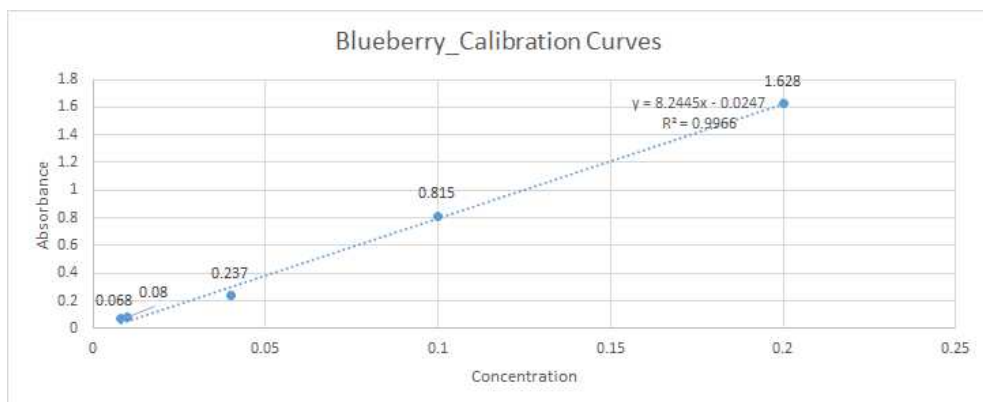


Figure 5. Calibration Curves of Blueberry

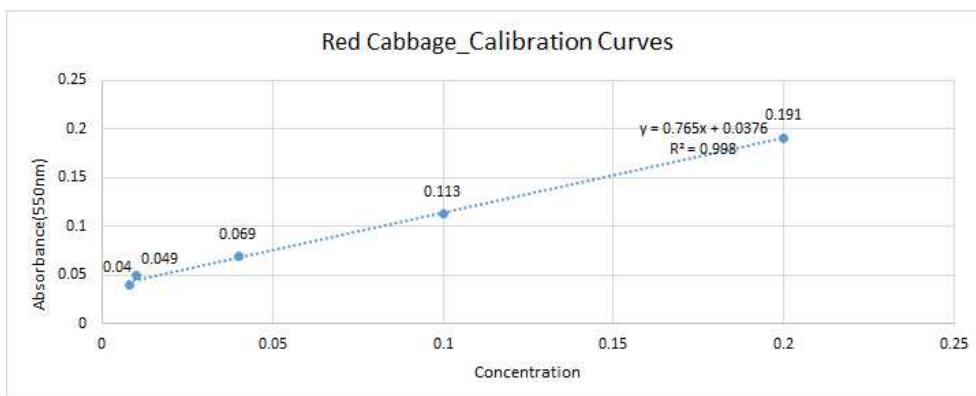


Figure 6. Calibration Curves of Red Cabbage

Table 2 Calibration Curves

	Calibration Curves	R^2
Blueberry (520nm)	$y = 8.2445x - 0.0247$	0.9966
Red Cabbage (550nm)	$y = 0.765x + 0.0376$	0.998

2.4. 염색

안토시아닌계 천연염재인 블루베리와 적양배추의 염색의 최적조건을 설정하기 위하여 옥비 1:200에서 염색 시간(30, 60, 90, 120분)과 염색 온도(20, 30, 40, 60, 80℃)를 변화시키면서 IR 염색기 (Dealim Starlet Engineering, Model DL-600)를 사용하여 염색하였다. 모든 염색 실험은 견직물을 시료로 하였으며 20℃의 상온에서 시작하여 약 10~20분 간 설정된 염색 온도까지 승온하였고 그 후 설정된 염색 시간만큼 유지하여 진행되었다. 이 후, 각 염색의 pH 변화에 따른 염색성과 색상 변화를 분석하기 위해 각 염색 별 최적 염색조건에서 pH를 2.3, 3, 4.5, 6, 7.5, 9, 11로 변화시키며 염색하였다.

3. 측정 방법

안토시아닌계 천연염재인 블루베리와 적양배추 추출물의 추출성분의 화학적 구조를 비교 분석하기 위하여 HPLC 및 MS를 측정하였다. Kubella-Munk 식에 의해 K/S값을 산출하여 염색성을 분석하고 CIE L*a*b*값 및 Munsell의 표색계 변환법으로 H V/C값을 측정하여 표면색을 분석하였다. 염색된 견직물에 대하여 일광견뢰도와 세탁견뢰도 시험을 실시하였다.

3.1. HPLC 및 MS 분석

추출된 anthocyanin의 화학적 성분 분리를 위하여 Ultimate3000 (Dionex, USA)을 사용하여 HPLC(고성능 액체 크로마토 그래피, High Performance Liquid Chromatography)분석을 실시하였다. 추출된 색소의 HPLC분석은 Ultimate3000 (dionex, USA)를 사용했다. 칼럼은 C-18 column(4.6 x 250mm, 5 μ m)을 사용하였고 이동상은 0.33% TFA(Trifluoroacetic acid, HPLC급 Sigma)와 Acetonitrile(HPLC급 Sigma)를 사용하였고 유속은 0.8ml/min의 조건으로 하였다(Table 3). HPLC에 의해 분리된 성분은 UV/Vis Diode Array Detector scanning(210-702nm)으로 520nm와 550nm에서 검출되었다.

추출된 anthocyanin의 화학적 구조를 분석하기 위해 MS(질량분석법, Mass Spectrometry)분석을 실시하였는데 이는 Ultimate3000 RSLC HPLC system (Dionex)을 사용하여 5600 Q-TOF LC/MS/MS system (AB Sciex, Foster City, CA)으로 분석했다. 컬럼은 Hypersil GOLD column (2.1 x 50mm, 1.9 μ m, Thermo scientific)을 사용하였으며 이동상 A (0.1% formic acid in water)와 이동상 B (0.1% formic acid in acetonitrile)를 사용했고 유속은 0.25ml/min이다. Linea gradient은 0-4min, 99% A; 4.1-8.1min, 50% A; 8.1-13.0min, 5%A로 했다. Autosampler는 5°C, injection volume 은 100 μ l로 했다. Mass spectra는 ion spray voltage가 -4500V인 negative electrospray ionization (ESI)하에서 측정했다.

Table 3 HPLC operating conditions

HPLC system	Ultimate3000 (Dionex, USA)		
Column	C-18 column (4.6*250, 5μm)		
Mobile phase (Gradient mode)	Run time (min)	0.33% TFA	Acetonitrile (%)
	0	90	10
	25	40	60
	30	0	100
	35	0	100
	36	90	10
	40	90	10
Flow rate	0.8mL/min		
Detective wavelength	520nm, 550nm		

3.2. 염색성 측정

염착량은 Spectrophotometer(Minolta, CM-2600d, Japan)를 사용하여 300~900nm 범위에서 최대 흡수 파장에서의 표면 반사율을 측정한 후 Kubelka-Munk식에 의해 염색 전후의 건직물의 K/S값을 계산하였다. 측색은 각 시료를 2번 접어 총 4겹의 상태에서 실시하였고 총 3회씩 측정한 후 평균값을 사용하였다.

$$K/S = (1-R)^2/2R$$

K: 각 염료 별 최대 흡수파장에서의 흡광 계수

R: 각 염료 별 최대 흡수파장에서의 반사율

S: 각 염료 별 최대 흡수파장에서의 산란 계수

3.3. 표면색 측정

표면색은 Spectrophotometer(Minolta, CM-2600d, Japan)를 사용하여 Munsell의 표색계 변환법에 따라 색의 삼속성(H V/C)인 색상(H), 명도(V), 채도(C)를 구하였다. 또한 CIE Lab 색차에 따라 L*, a*, b* 값을 구하였다. 측정 조건은 D65 광원, Observer: 10°, UV 100%로 시료의 서로 다른 지점 세 군데를 측정한 후 평균값을 사용하였다.

3.4. 염색견뢰도

블루베리와 적양배추 추출물의 각 최대 흡수 파장인 520nm 와 550nm에서 최대 흡광도 값을 낼 수 있도록 두 염재 모두 추출물 원액으로 염색한 견직물을 시료로 하여 염색견뢰도를 측정하였다. 일광견뢰도는 KS K ISO 105 B02: 2010, XENON-ARC-LAMP, BLUE SCALE에 따라 측정하였고 세탁견뢰도는 KS K ISO 105 C10: 2010에 따라 30분 동안 30 ± 2 °C에서 0.5%농도의 ISO SOAP SOLUTION을 사용하여 기계 세탁하여 측정하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 추출성분의 화학적 구조

본 연구에서는 블루베리와 적양배추의 최적 추출조건에서 안토시아닌계 천연 염료를 추출하여 HPLC 분석을 실시하였다. Sample 1은 블루베리 추출물을 10배 희석한 것이고 Sample 2는 적양배추 추출물의 원액이다(Table 4).

Figure 7와 Figure 8 에서와 같이 Sample 1과 Sample 2는 각각 7.077min과 7.732min로 모두 약 7min에서 피크가 나타났다. UV/Vis spectrum 으로 확인한 결과 210-702nm 영역에서의 물질의 λ_{max} 는 약 520nm와 550nm에서 나타났다.

이와 같은 HPLC 분석 결과로 Sample 1에 사용된 염료의 분석 결과는 sample 2와 유사한 것으로 확인되었고 블루베리 추출물과 적양배추 추출물에 함유되어 있는 anthocyanin은 각각 520nm와 550nm에서 검출되는 것을 알 수 있었다.

HPLC 분석 결과에 대한 추가적인 정보를 얻기 위해 MS 분석을 실시하여 Sample 1과 Sample 2의 분자량을 확인하였다. Anthocyanin의 종류는 550 여종이 넘고 각 염재는 여러 종류의 anthocyanin을 함유하고 있다. Sample 1에서는 7.077min에서 303m/z의 피크가 검출되었고 Sample 2에서는 7.332min에서 449m/z의 피크가 검출되어 각각 다른 anthocyanin을 함유하고 있음을 확인하였다(Figure 9, Figure 10).

Table 4 Characteristics of test samples

Sample No.	Source of dyestuff
Sample 1	Blueberry extracted at 80°C for 4 hours(Abs. 0.8)
Sample 2	Red Cabbage extracted at 95°C for 40mins (Abs. 0.8)

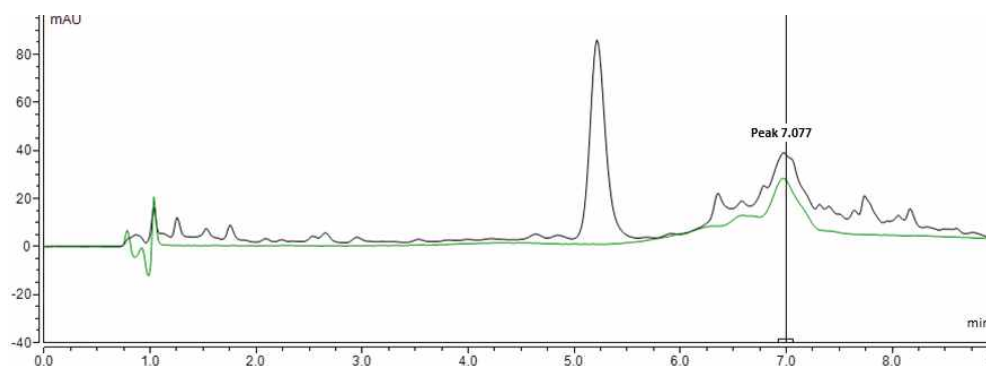


Figure 7. HPLC Chromatogram of extract of Sample 1

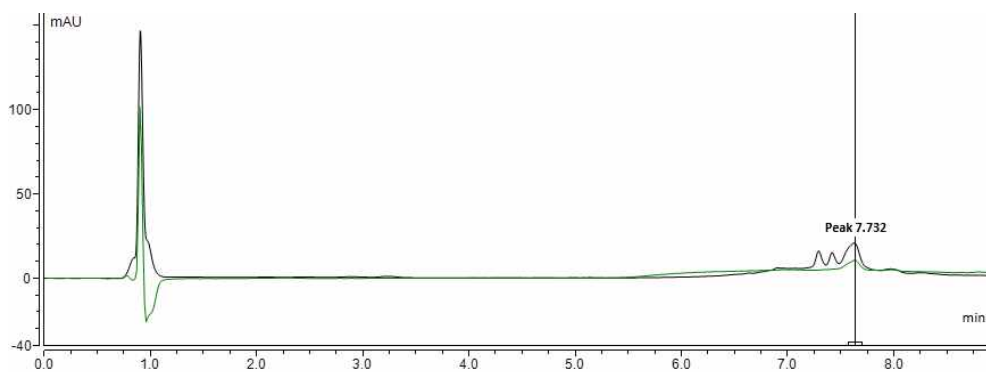


Figure 8. HPLC Chromatogram of extract of Sample 2

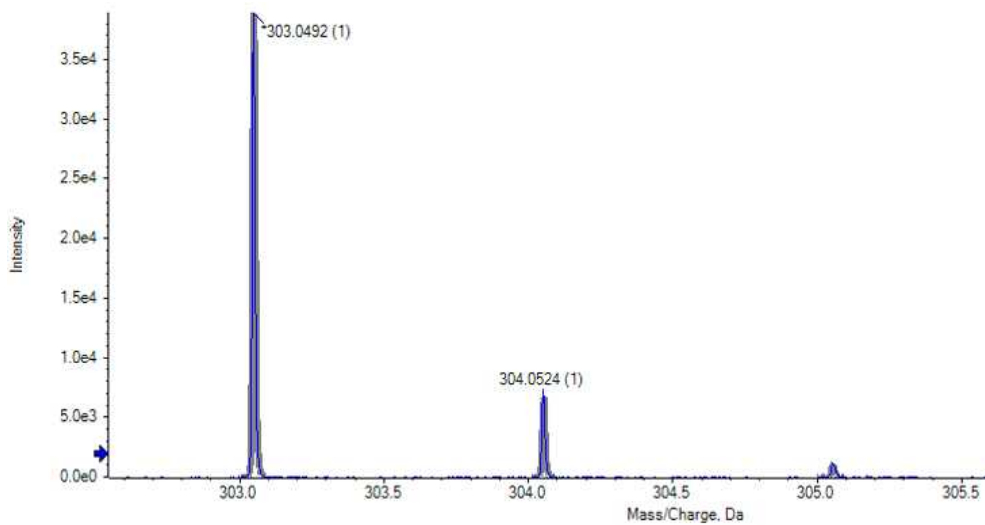


Figure 9. MS Chromatogram of Sample 1

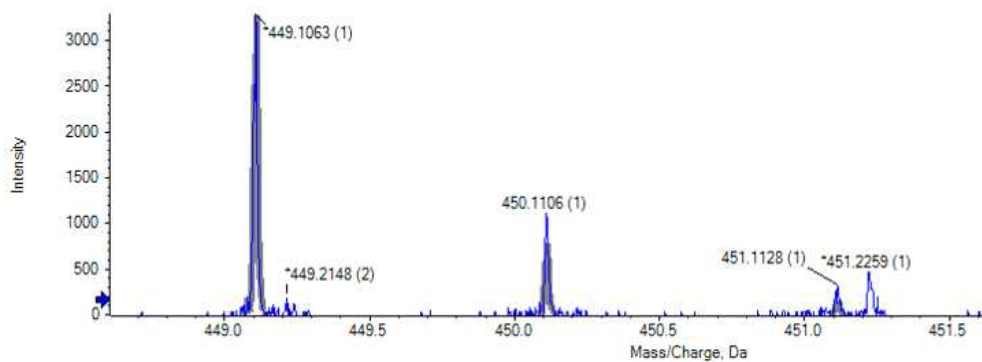
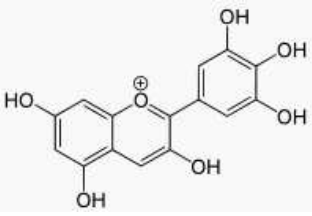
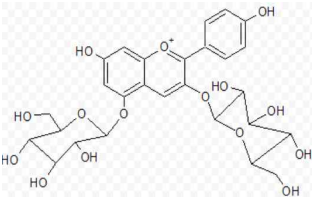
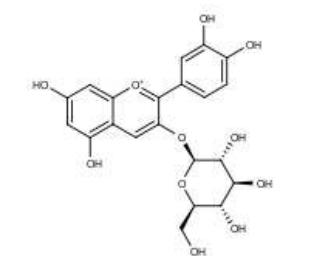
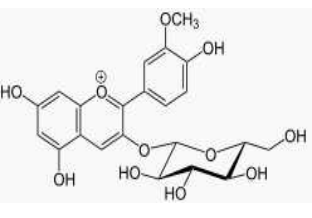
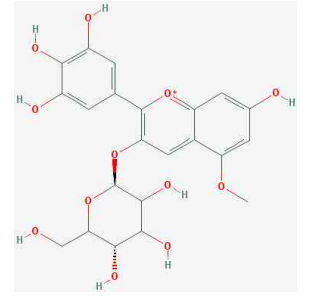


Figure 10. MS Chromatogram of Sample 2

HPLC와 MS를 통해 블루베리 추출물의 anthocyanin의 주요 색소 성분은 Delphinidin(303g/mol)과 Europinidin, Malvidin, Petunidin, Pulchellidin 등 이고 적양배추 추출물의 경우 Aurantinidin - O-glucoside (449g/mol)와 Delphinidin, Cyanidin - O-glucoside, Petunidin - O-glucoside, Pulchellidin - O-glucoside임을 밝혔다(Table 5).

Table 5 Main anthocyanin components of Sample 1 & Sample 2

Sample	Main anthocyanin Components	Chemical Structure	Chemical formular/ Molar mass
Sample 1	Delphinidin		$C_{15}H_{11}O_7^+$ 303 g/mol
	Europinidin		$C_{17}H_{15}O_7^+$ (Cl ⁻) 331.30 g/mol
	Malvidin		$C_{17}H_{15}O_7^+$ 331.2968 g/mol
	Petunidin		$C_{16}H_{13}O_7^+$ (Cl ⁻) 317.27 g/mol
	Pulchellidin		$C_{16}H_{13}O_7$ or $C_{16}H_{13}O_7^+$, Cl ⁻ ($C_{16}H_{13}ClO_7$) 317.27 g/mol

Sample 2	Delphinidin		C ₁₅ H ₁₁ O ₇ ⁺ 483 g/mol
	Aurantidin-O-glucoside		C ₁₅ H ₁₁ O ₆ ⁺ 449 g/mol
	Cyanidin-O-glucoside		C ₂₁ H ₂₁ O ₁₁ Cl 484.82 g/mol
	Petunidin-O-glucoside		C ₂₂ H ₂₃ O ₁₁ ⁺ C ₂₂ H ₂₃ O ₁₁ Cl (chloride) 463.41 g/mol 498.9 g/mol (chloride)
	Pulchellidin-O-glucoside		C ₂₂ H ₂₃ O ₁₂ ⁺ 479.41 g/mol

2. 추출물의 농도에 따른 영향

2.1. 추출물의 농도

추출과정에서 블루베리와 적양배추의 특성 및 보관상태 등에 따른 수분 흡수와 증발 등으로 인하여 추출된 두 가지 염액의 양과 농도는 현저히 차이가 났다. 두 가지 염액에서 추출된 색소의 염액의 양을 조정한 후 흡광도를 측정하여 각 염액의 농도를 비교 분석하였다.

Table 6, Figure 11, Figure 12에 제시된 것과 같이 각 최대 흡수 파장에서 블루베리의 흡광도가 적양배추의 흡광도보다 약 10배 정도 높았고 이는 블루베리 열매의 색상이 적양배추의 색상보다 훨씬 진하다는 것을 나타낸다.

Table 6 Absorbance of Blueberry & Red Cabbage extracted solution

	Dilution rate	Concentration	Abs.	λ_{\max}
Blueberry	1	1	7.041	520
Red Cabbage	1	1	0.823	550

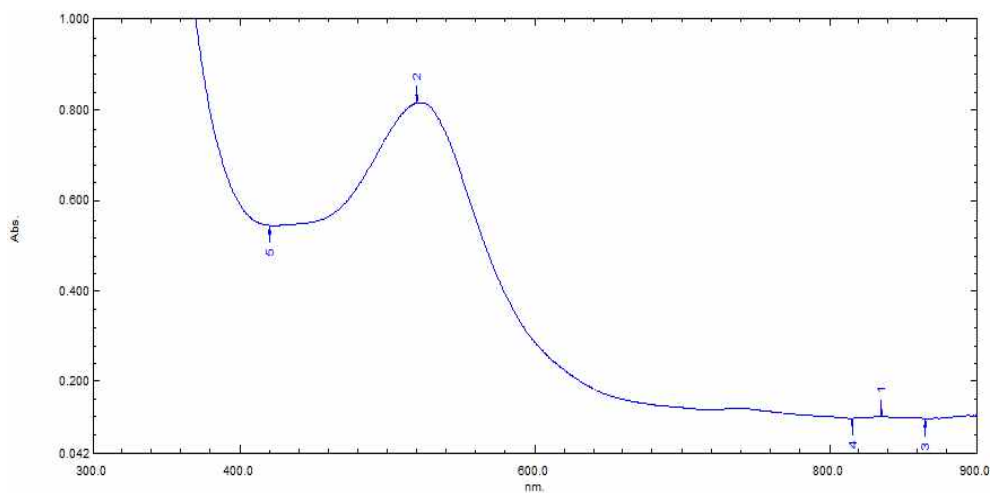


Figure 11. The absorbance spectrum of Blueberry extracted solution (dilution rate, 10)

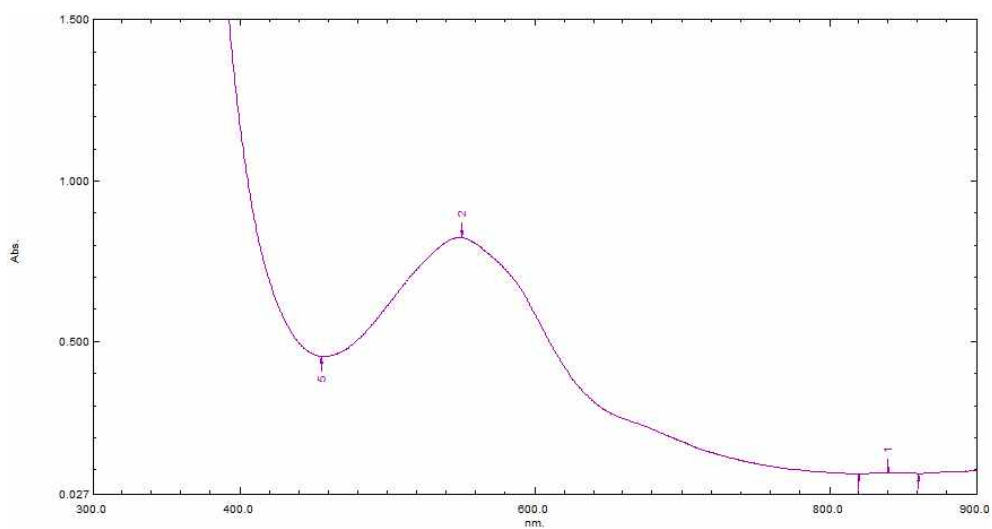


Figure 12. The absorbance spectrum of Red Cabbage extracted solution

2.2. 염색 농도 설정

본 연구에서는 블루베리 추출물과 적양배추 추출물의 염색성 및 표면색 등을 비교 분석하기 위하여 가장 효율적인 농도의 염액을 설정하기 위해 추출한 각 염액을 증류수로 5, 10, 25, 100배 희석하여 추출용액 별 흡광도를 측정하였다. 이를 통해 플라보노이드의 강한 흡수대를 확인할 수 있었고 적양배추 추출물의 초기 추출물의 농도가 상대적으로 너무 낮아서 추출 원액의 최대 흡광도 0.8 (550nm)에 맞추어 블루베리 추출물(520nm)을 약 10배 희석하여 염색 실험에 사용하기로 하였다(Table 7).

Table 7 Absorbance of Blueberry & Red Cabbage extracted solution
(Dilution rate from 1 to 100)

Blueberry		
Dilution rate	Abs.	Wavelength nm.
1	10	515
5	1.628	520
10	0.815	520
25	0.237	520
100	0.08	520

Red Cabbage		
Dilution rate	Abs.	Wavelength nm.
1	0.823	550
5	0.191	550
10	0.113	550
25	0.069	550
100	0.049	550

3. 염색 시간과 온도에 따른 영향

농도를 일정하게 조정하여 블루베리와 적양배추 추출물의 염색성과 표면색을 비교 분석하기 위하여 용비 1:200에서 염색 시간(30, 60, 90, 120분)과 염색 온도(20, 30, 40, 60, 80℃)를 변화시키면서 염색실험을 실시하였다.

3.1. 블루베리

3.1.1. 염색성

염색 시간과 염색 온도에 따른 블루베리 추출물의 견직물에 대한 염색성을 알아보기 위하여 K/S값을 비교 분석 하였다. K/S값은 블루베리 추출물의 최대 흡수 파장인 520nm에서 측정하였으며 그 결과는 Figure 13에 나타내었다.

전반적으로 염색 온도 20-60℃의 범위에서는 염착량이 증가하였으나 60-80℃의 범위에서는 급격히 감소하는 추세를 보였다. 염색 시간 30분의 경우, 염색 온도 40℃까지 염착량이 서서히 증가하여 최대값을 나타내고 이 후 감소하였다. 염색 시간 120분의 경우, 염색 온도에 따라 완만한 값의 차이를 보이다가 80℃에서 급격히 줄어드는 경향을 보였다.

블루베리로 염색한 견직물의 K/S값은 염색 시간과 온도가 증가함에 따라 전체적으로 감소하는 경향을 보였다. 본 실험에서는 염색시간 30분에서 염색온도 40℃로 염색 하였을 때 K/S값이 가장

높았기 때문에 최적 염색 시간과 최적 염색 온도를 30분, 40℃로 설정하였다.

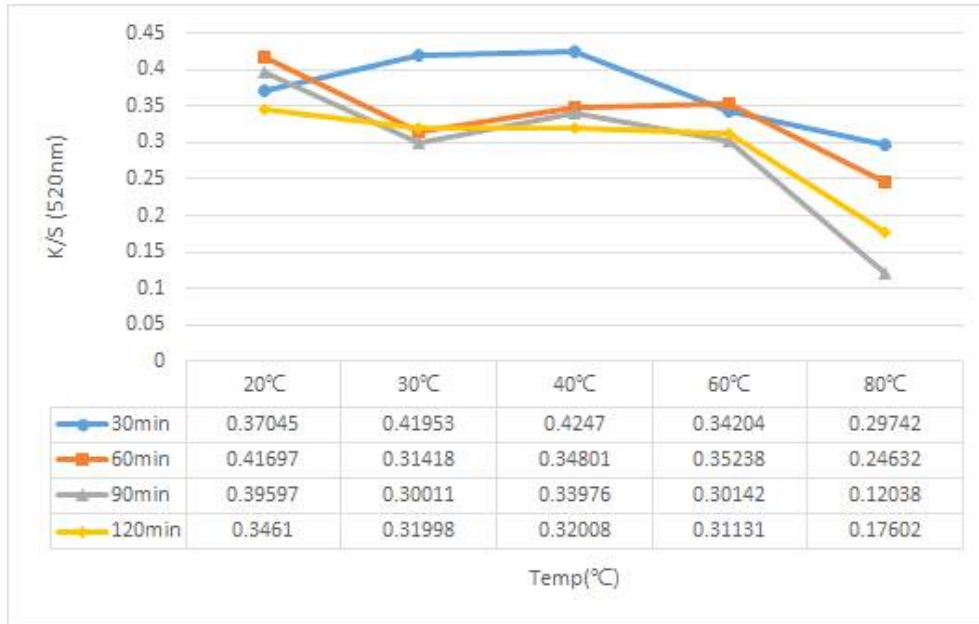


Figure 13. Effect of dyeing time and temperature on K/S values of silk fabrics dyed with Blueberry (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 20, 30, 40, 60, 80℃, time 30, 60, 90, 120min, Abs. 0.8)

3.1.2. 표면색

블루베리 추출물로 염색한 견직물의 색상 변화를 Figure 14, Figure 15, Figure 16, Table 8에 나타내었다. 먼셀 표색계에 의하여 전체적으로 RP-R계열을 나타내었으며 염색 온도 80℃에서 염색 시간 90분과 120분으로 하였을 경우에만 각각 YR계열을 나타냈다. 육안으로 보았을 때는 reddish한 purple색상으로 나타났다.

V값은 염색 시간과 염색 온도가 증가함에 따라 조금씩 감소하여 명도가 낮아졌으나 C값의 경우에는 큰 차이가 없어서 채도는 비슷한 수준이었다.

L*값의 경우 염색 온도가 증가함에 따라 전체적으로 감소하여 색상이 어두워지는 경향을 보였다. 모든 염색 온도의 조건에서 염색 시간이 30분일 때 L*값은 가장 높게 나타났고 염색 시간이 증가함에 따라 전체적으로 감소하여 점차 어두워지는 경향을 보였다. 염색 온도 40℃에서 30분간 염색했을 때 가장 높은 64.93을 나타내었고 염색 온도 80℃에서 90분간 염색했을 때 56.08로 가장 낮은 값을 나타내었다.

a*값의 경우 모두 +영역에 위치하고 b*값의 경우에도 대부분 +영역에 위치하였으나 그 값이 크지 않아 전체적으로 red-purple 및 red 계열의 색상을 나타내었다. 염색 온도가 높아지고 염색 시간이 길어질수록 a*값의 증가는 미미했지만 b*값은 상대적으로 높은 증가율을 나타내었다.

블루베리 추출물로 염색한 견직물은 염색 시간과 염색 온도가 증가할수록 a*, b*값이 증가하여 RP-R-YR의 색상으로 변화하였고 염색 온도 80℃에서 90분, 120분으로 염색 시 다른 조건에서 보다 높은 값을 나타내었다.

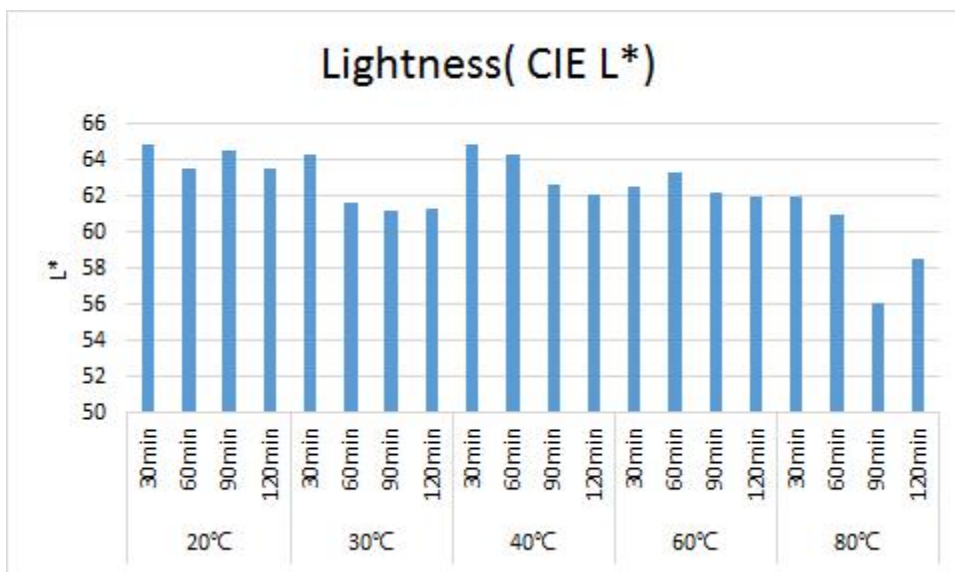


Figure 14. Lightness of silk fabric dyed with Blueberry (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 20, 30, 40, 60, 80°C, time 30, 60, 90, 120min, Abs. 0.8)

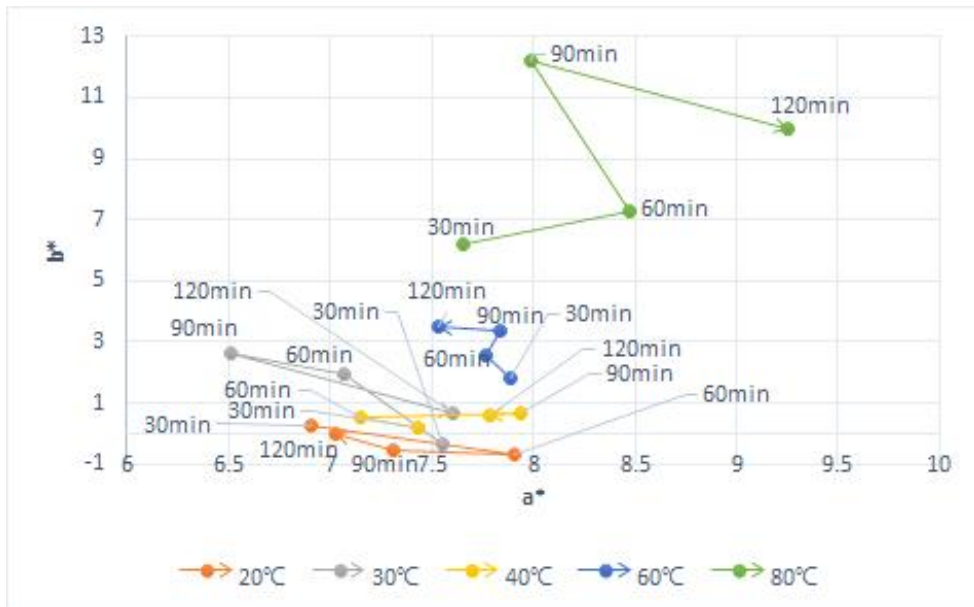


Figure 15. a^* , b^* diagram of silk fabric dyed with Blueberry (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 20, 30, 40, 60, 80°C, time 30, 60, 90, 120min, Abs. 0.8)

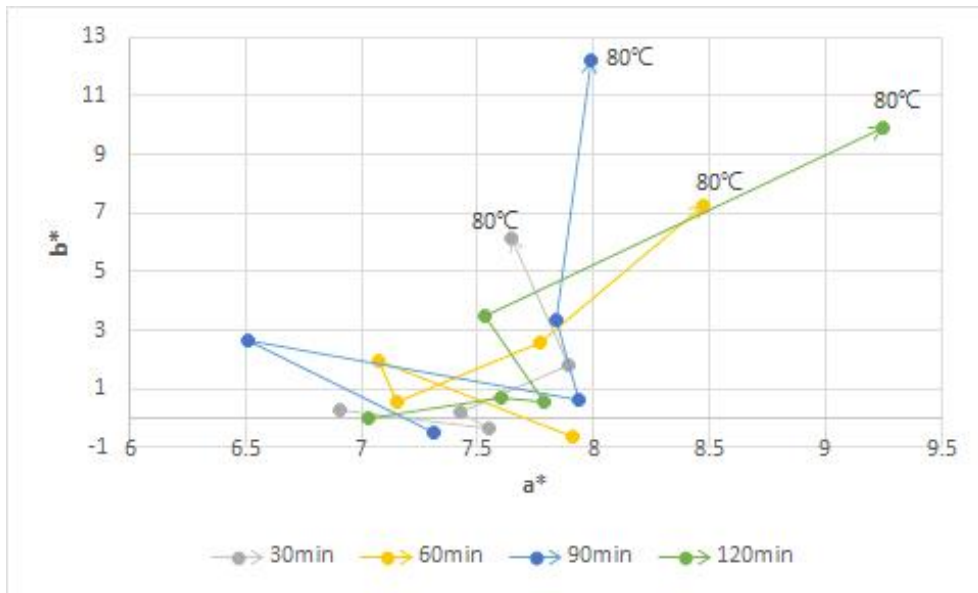


Figure 16. a^* , b^* diagram of silk fabric dyed with Blueberry (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 20, 30, 40, 60, 80°C, time 30, 60, 90, 120min, Abs. 0.8)

Table 8 Effect of dyeing time and temperature on Munsell values of silk fabric dyed with Blueberry (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 20, 30, 40, 60, 80°C, time 30, 60, 90, 120min, Abs. 0.8)

Dyeing Condition		Munsell values (D65)		
Temp	Time	Hue	Value	Chroma
20°C	30min	5.9RP	6.32	2.32
	60min	4.6RP	6.18	2.6
	90min	4.7RP	6.29	2.44
	120min	5.4RP	6.18	2.32
30°C	30min	4.9RP	6.26	2.49
	60min	9.6RP	6	2.22
	90min	1.6R	5.96	2.04
	120min	7.0RP	5.96	2.39
40°C	30min	6.0RP	6.33	2.43
	60min	6.8RP	6.27	2.32
	90min	7.0RP	6.1	2.5
	120min	6.9RP	6.04	2.46
60°C	30min	9.3RP	6.09	2.41
	60min	1.1R	6.17	2.34
	90min	3.1R	6.07	2.3
	120min	3.7R	6.04	2.21
80°C	30min	8.8R	6.05	2.16
	60min	9.5R	5.95	2.35
	90min	4.8YR	5.48	2.59
	120min	1.8YR	5.72	2.63

3.2. 적양배추

3.2.1. 염색성

염색 시간과 염색 온도에 따른 적양배추 추출물의 견직물에 대한 염색성을 알아보기 위하여 K/S값을 비교 분석 하였다. K/S값은 적양배추 추출물의 최대 흡수 파장인 550nm에서 측정하였으며 그 결과는 Figure 17에 나타내었다.

전반적으로 염색 온도 20-30℃의 범위에서는 염착량의 차이가 미미하였으나 30-80℃의 범위에서부터는 점차적으로 증가하는 추세를 보였다. 염색 시간 30분의 경우에도 염색 온도 30℃까지는 염착량이 미미하게 감소하다가 염색 온도 40℃까지 염착량이 서서히 증가하여 40-60℃에서는 완만한 값의 차이를 보이다가 60-80℃에서 급격히 증가하여 최대값을 나타내었다.

모든 염색 시간의 조건에서 염색 온도가 높아질수록 염착량은 증가하였다. 이와 같이 염색 온도가 증가함에 따라 염색성이 향상되는 것은 염색 온도가 증가함으로 견섬유가 팽윤하여 섬유 내부의 부피가 커져 염료 분자 운동이 활발해져 섬유 내부에 대한 염료의 확산이 증가하고 표면에 염료의 물리적 흡착이 급속히 증가하였기 때문이라고 사료된다(우효정 외, 2011).

적양배추로 염색한 견직물의 K/S값은 염색 시간과 염색 온도가 증가함에 따라 전체적으로 증가하는 경향을 보였다. 견직물은 염색 온도를 90℃ 이상의 끓는점까지 상승시키게 되면 물리적 및 화학적인 손상이 일어날 수 있지만 본 실험의 모든 염색 조건에서는 염색된 견직물의 표면적인 손상은 전혀 없었다. 따라서 본 실험에서는 염색시간

30분에서 염색온도 80℃로 염색 하였을 때 K/S값이 가장 높았기 때문에 최적 염색 시간과 최적 염색 온도를 30분, 80℃로 설정하였다.

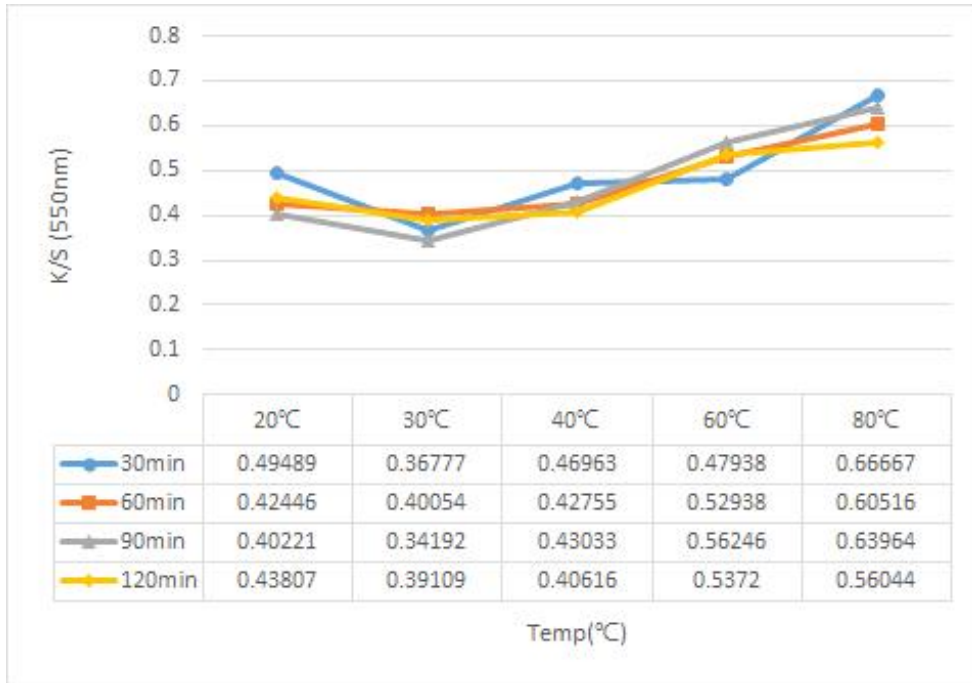


Figure 17. Effect of dyeing time and temperature on K/S values of silk fabrics dyed with Red Cabbage (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 20, 30, 40, 60, 80℃, time 30, 60, 90, 120min, Abs. 0.8)

3.2.2. 표면색

적양배추 추출물로 염색한 견직물의 색상 변화를 Figure 18, Figure 19, Figure 20, Table 9에 나타내었다. 먼셀 표색계에 의하여 전체적으로 P-RP계열을 나타내었으며 염색 시간보다는 염색 온도가 증가할수록 red purple 계열로 가는 경향이 나타나 염색 온도가 더 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 육안으로 보았을 때는 purple색상으로 나타났다.

V값은 염색 시간과 염색 온도가 증가함에 따라 전반적으로 상승하는 추세를 보였으나 그 차이가 미미하여 온도 및 시간변화에 따른 영향을 크게 받지 않은 것으로 나타났고 C값의 경우에는 전반적으로 감소하는 경향을 보였다.

L*값의 경우 염색 온도가 증가함에 따라 전체적으로 증가하였으나 큰 차이가 나타나지 않았다. 대부분의 염색 온도의 조건에서 염색 시간이 증가할수록 L*값은 전체적으로 감소하여 점차 어두워지는 경향을 보였다. 염색 온도 80℃에서 30분간 염색했을 때 가장 높은 73.56을 나타내었고 염색 온도 30℃에서 90분간 염색했을 때 66.44로 가장 낮은 값을 나타내었다.

a*값의 경우 모두 +영역에 위치하고 b*값의 경우에는 염색 온도 80℃, 염색 시간 120분일 때, 0.67인 것을 제외하고 모두 -영역에 위치하여 전체적으로 purple 계열의 색상을 나타내었다. 염색 온도가 높아지고 염색 시간이 길어질수록 a*값은 감소하였지만 b*값은 점차 높아지는 경향을 보였다.

적양배추 추출물로 염색한 견직물은 염색 시간과 염색 온도가 증가할수록 a*은 감소하고 b*값은 증가하여 P-RP의 색상으로

변화하였고 염색 온도 80℃에서 염색 시 a*값은 가장 낮고 b*값은 가장 높은 값을 나타내었다.

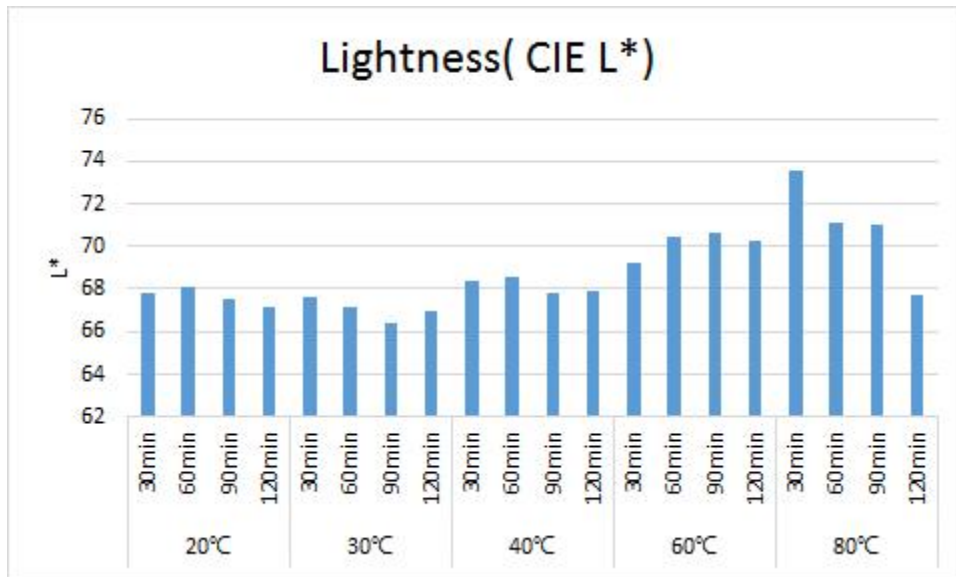


Figure 18. Lightness of silk fabric dyed with Red Cabbage (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 20, 30, 40, 60, 80℃, time 30, 60, 90, 120min, Abs. 0.8)

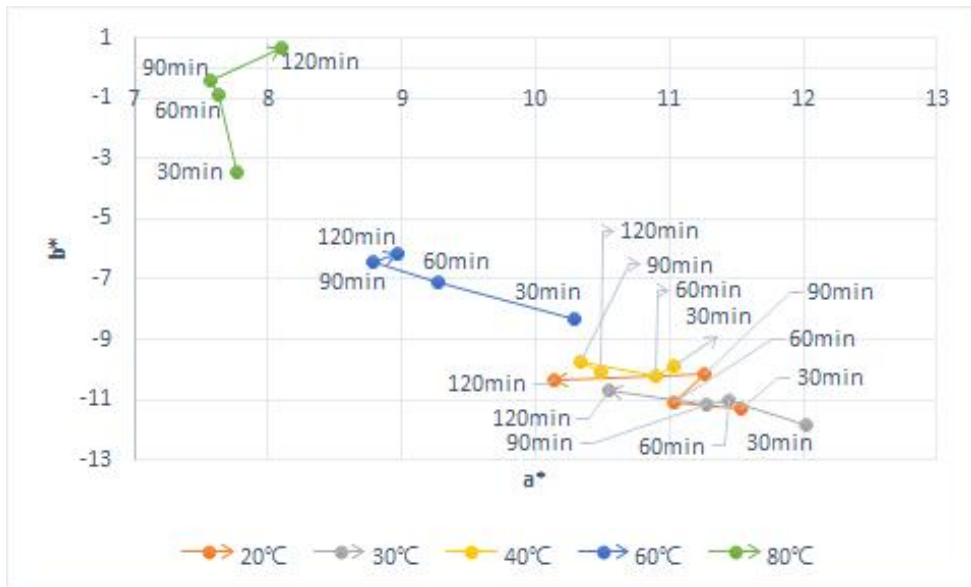


Figure 19. a^* , b^* diagram silk fabric dyed with Red Cabbage (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 20, 30, 40, 60, 80°C, time 30, 60, 90, 120min, Abs. 0.8)

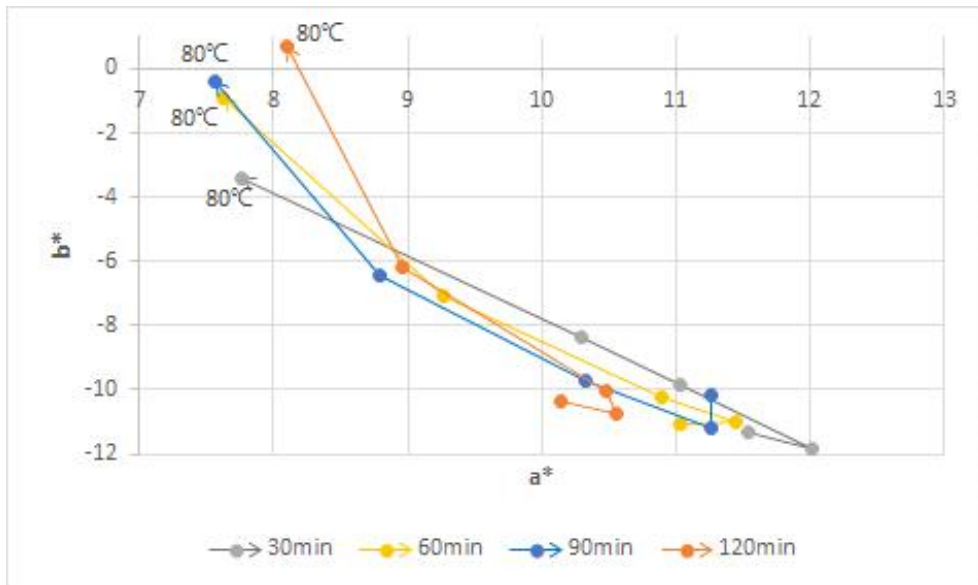


Figure 20. a^* , b^* diagram silk fabric dyed with Red Cabbage (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 20, 30, 40, 60, 80°C, time 30, 60, 90, 120min, Abs. 0.8)

Table 9 Effect of dyeing time and temperature on Munsell values of silk fabric dyed with Red Cabbage (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 20, 30, 40, 60, 80°C, time 30, 60, 90, 120min, Abs. 0.8)

Dyeing Condition		Munsell values (D65)		
Temp	Time	Hue	Value	Chroma
20°C	30min	6.8P	6.58	4.91
	60min	6.7P	6.61	4.78
	90min	7.2P	6.56	4.68
	120min	6.6P	6.52	4.46
30°C	30min	6.8P	6.56	5.1
	60min	6.9P	6.52	4.83
	90min	6.7P	6.44	4.8
	120min	6.6P	6.5	4.61
40°C	30min	7.2P	6.65	4.59
	60min	7.0P	6.66	4.62
	90min	7.0P	6.59	4.4
	120min	6.9P	6.6	4.49
60°C	30min	7.7P	6.74	4.21
	60min	8.1P	6.87	3.81
	90min	8.4P	6.89	3.61
	120min	8.7P	6.84	3.61
80°C	30min	0.8RP	7.19	3.04
	60min	4.0RP	6.95	2.7
	90min	4.7RP	6.94	2.64
	120min	6.7RP	6.61	2.65

4. 염색 시간과 온도에 따른 2가지 염재의 비교

블루베리와 적양배추 추출물의 농도를 일정하게 조정하기 위해 흡광도 0.8로 맞추고 욕비 1:200의 조건에서 염색하였다. 염색 시간과 온도에 따른 2가지 염재의 염색성과 표면색을 비교 분석하였다.

4.1. 염색성

블루베리와 적양배추 추출물의 견직물에 대한 염색 후 K/S값은 염색 시간보다는 염색 온도에 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. 2가지 염재 모두 안토시아닌계 색소를 가지고 있지만 그 화학적 성분의 차이로 인하여 염색했을 때의 경향에 차이가 났다. 블루베리의 경우 염색 온도가 저온(실온)에서 고온으로 증가할수록 K/S값은 감소하였고 적양배추의 경우 염색 온도가 증가할수록 K/S값이 증가하는 것으로 나타났다. 염색 실험 시 염색 온도가 증가할수록 염색성이 증가하는 일반적인 현상은 색소분자들의 집합체가 온도가 상승함에 따라 감소하여 섬유 내부로의 이동이 용이해지고 확산속도가 빨라지기 때문인 것으로 연구되어진 바 있다(김성희, 2009). 특히 염색 온도가 80℃로 높아졌을 때 적양배추 추출물의 K/S값이 크게 상승하였으며, 전체적으로 적양배추가 모든 염색 조건에서 K/S값이 높게 나타나 염색성이 우수하였다.

따라서 블루베리와 적양배추는 anthocyanin 종류에 의해 염색 시간과 온도가 미치는 영향이 다르게 나타난 것으로 보인다. Figure 21은 염색 시간과 온도의 영향에 대하여 각 염재의 최대 흡수 파장에서의 K/S값의 비교를 보여준다.

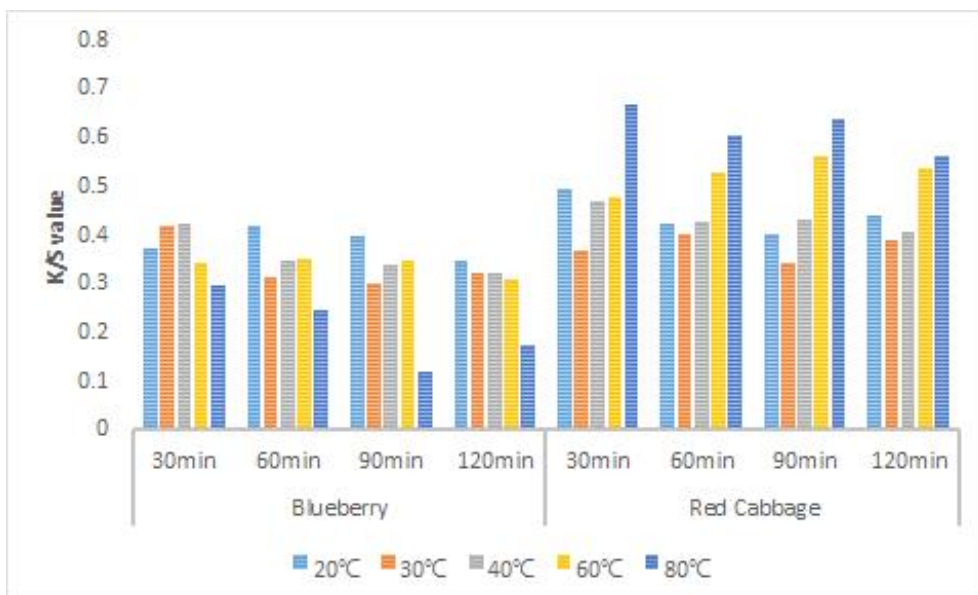


Figure 21. Effect of dyeing time and temperature on K/S values of silk fabrics dyed with Blueberry(520nm) and Red Cabbage(550nm) (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 20, 30, 40, 60, 80°C, time 30, 60, 90, 120min, Abs. 0.8)

4.2. 표면색

화학적 구조가 다른 anthocyanin색소를 가지고 있는 블루베리와 적양배추의 추출물을 이용하여 견직물에 염색을 실시하였다. 표면색은 Munsell 값과 CIE $L^*a^*b^*$ 값을 측정하여 비교 분석하였다.

보라(Purple) 및 바이올렛(Violet) 색상은 적어도 두 가지 색 이상이 혼합된 색이기 때문에 천연염색에서 정확한 보라색 계열의 색상을 표현해내는데 어려움이 있다.

블루베리와 적양배추 추출물로 염색한 시료를 측정한 CIE L^* 값을 Figure 22에 나타내었다. 전반적으로 적양배추가 블루베리보다 L^* 값이 높게 나타났다.

Figure 23과 같이 CIE a^* , b^* 값의 경우 블루베리 추출물은 a^* 값이 모두 +영역에 있고 b^* 값은 대부분 '0' 근방의 영역에 있기 때문에 보라색 계열보다는 자주색 계열에 가까운 색상을 나타내었다. 염색 온도와 염색 시간이 증가할수록 a^* 값은 큰 차이가 없지만 b^* 값은 증가하는 경향을 나타내었다. 염색한 시료는 육안으로 봤을 때 전반적으로 어두운 redness와 blueness가 혼합된 red-purple색, 즉 농익은 레드 와인색으로 나타났고 특히 고온에서 염색한 시료는 brown에 가까운 색으로 변화하였다. 적양배추 추출물은 a^* 값이 모두 +영역에 있고 b^* 값은 대부분 -영역에 있기 때문에 purple 색상을 나타내었다. 염색 온도와 염색 시간이 증가할수록 a^* 값은 점차 감소하고 b^* 값은 증가하는 경향을 나타내었다. 염색한 시료는 육안으로 봤을 때 전반적으로 redness와 blueness가 혼합된 밝은 보라색으로 채도가 높은 violet이었다. 염재의 수율과 K/S값 등을 비교하였을 때도 블루베리보다 보라색 계열의 재현성에 가능성이 있는 염재임을 확인할 수 있었다.

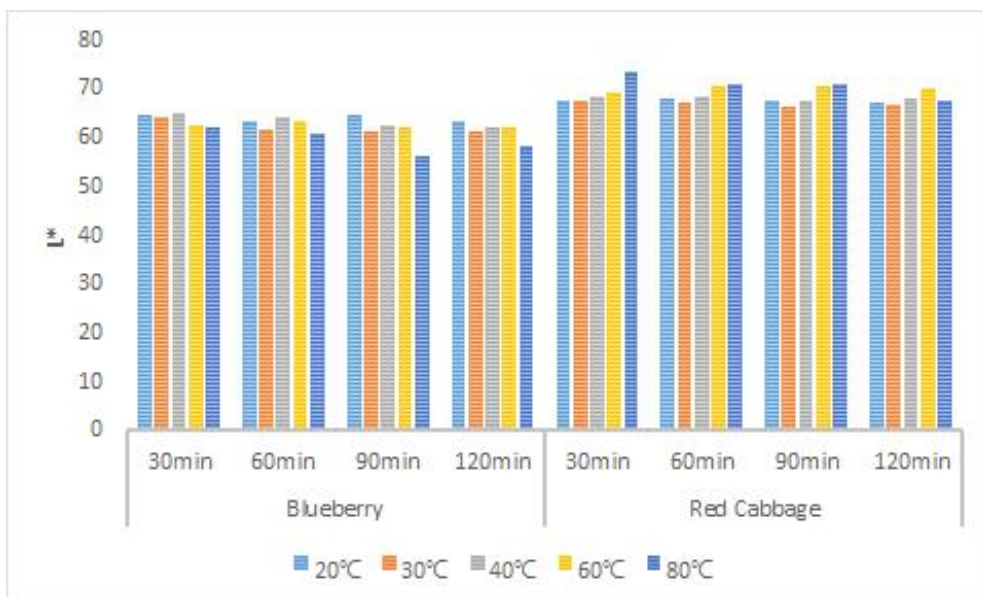


Figure 22. Lightness of silk fabrics dyed with Blueberry(520nm) and Red Cabbage(550nm) (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 20, 30, 40, 60, 80 °C, time 30, 60, 90, 120min, Abs. 0.8)

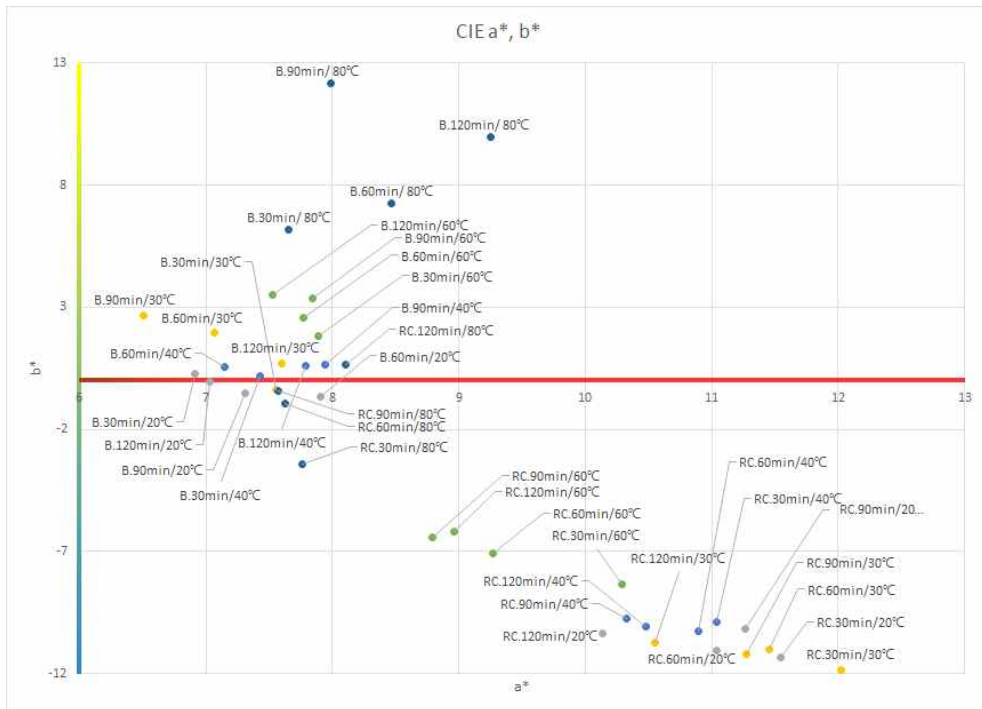


Figure 23. a^* , b^* diagram of silk fabrics dyed with Blueberry(B) (520nm) and Red Cabbage(RC)(550nm) (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 20, 30, 40, 60, 80°C, time 30, 60, 90, 120min, Abs. 0.8)

5. 염액의 pH에 따른 영향

5.1. 블루베리

5.1.1. 염색성

염액의 pH에 따른 블루베리 추출물의 견직물에 대한 염색성을 알아보기 위하여 K/S값을 비교 분석 하였다. 염색성과 표면색을 비교 분석하기 위하여 욕비 1:200에서 최적 염색 조건인 염색 시간 30분, 염색 온도 40℃, Abs 0.8의 조건에서 아세트산과 수산화나트륨을 pH 조정제로 사용하여 pH 2.3, 3, 4.5, 6, 7.5, 9, 11로 변화시키며 염색실험을 실시하였다. 블루베리 추출물의 원액의 흡광도는 약 10배 정도로 매우 높기 때문에 본 연구에서는 그 결과 값을 비교하고자 같은 염색 조건에서 원액 추출물의 염색 실험을 추가로 진행하기로 하였다. K/S값은 적양배추 추출물과 흡광도를 맞춘 추출물(Abs. 0.8)과 블루베리 추출물의 원액(Abs. 7.041) 모두 최대 흡수 파장인 520nm에서 측정하였으며 그 결과는 Figure 24에 나타내었다. 참고로 블루베리 추출물의 pH는 Abs. 7.041과 Abs. 0.8에서 모두 3.4로 산성을 띠고 있다.

두 가지 실험 모두 pH 2.3-3의 범위에서는 염착량이 급격하게 증가하였으나 pH 3-4.5의 범위에서 서서히 감소하기 시작하여 pH 4.5-6의 범위에서는 급격히 감소하고 그 이후에는 감소세가 둔화되었지만 pH 11에서 최저 염착량을 나타내었다. 추출물 원액(Abs. 7.041)으로 염색한 시료의 전 pH 범위에서 K/S값은 회색한 추출물(Abs. 0.8)로 염색한 시료에 비해 약 3배 정도 높은 값을 보였다. 염착량은 pH 3에서 최대값을 나타내고 이후부터는 점차 감소하는 경향을 나타내는데

pH가 높아지면서 카르복실기가 음이온으로 해리되어 섬유와 색소간의 음이온의 반발력이 크게 작용하여 염색성이 낮아진다고 볼 수 있다(김경선 외, 2005). 견섬유가 가진 염기성 양이온의 아미노기와 산성인 블루베리 추출물이 가진 음이온이 정전기적 인력에 이온결합을 형성하고 있었으나, 염액이 알칼리성으로 변화하면서 이들 간의 결합력이 저하되기 때문인 것으로 보인다(남기연, 이정순, 2010). 반면 pH 2.3 염액의 K/S값은 pH 3의 값의 절반으로 pH 6 염액의 값과 유사하다. 이는 염액의 산도가 너무 높으면 색소의 용해성이 낮아져 균염성이 저하되고 섬유의 손상으로 인한 축감과 물성의 변화가 야기될 수 있기(유혜자 외, 1998) 때문으로 pH 3 이하의 강산성으로 조정하는 것은 직물 염색에 바람직하지 않다고 사료된다.

블루베리로 염색한 견직물의 K/S값은 pH 3 이상의 범위에서는 pH가 증가함에 따라 전체적으로 감소하는 경향을 보였다. 본 실험에서는 염색 pH 3으로 염색 하였을 때 K/S값이 가장 높았기 때문에 최적 염색 pH를 3으로 설정하였다.

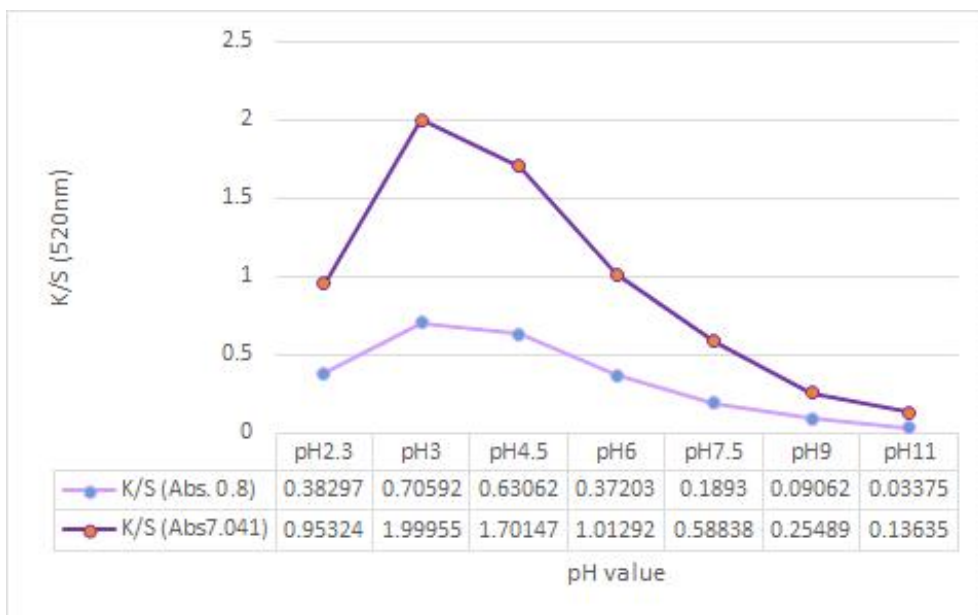


Figure 24. Effect of pH value on K/S values of silk fabrics dyed with Blueberry (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 40°C, 30min, Abs. 0.8 and Abs. 7.041)

5.1.2. 표면색

염육의 pH에 따른 블루베리 추출물의 건직물에 대한 색상 변화를 Figure 25, Figure 26, Figure 27, Table 10, Table 11에 나타내었다. 마찬가지로 블루베리 추출물의 원액의 흡광도는 약 10배 정도로 매우 높기 때문에 본 연구에서는 그 결과 값을 비교하고자 같은 염색 조건에서 추가로 실험하였다.

블루베리 추출물로 염색한 건직물의 색상 변화를 먼셀 표색계에 의하여 전체적으로 RP-R계열을 나타내었으나 pH 9와 11의 경우에 각각 YR계열을 나타냈다. 육안으로 보았을 때는 pH 3과 4.5에서 reddish한 purple색상이 가장 선명하게 나타났다.

V값은 pH가 증가함에 따라 조금씩 증가하여 명도가 높아졌으나 큰 차이가 발견되지 않아 비슷한 수준이었고 C값의 경우에는 감소하는 경향을 보여 pH 11에서 가장 낮은 값을 나타냈다.

L*값의 경우 pH 3 이후부터 pH가 증가함에 따라 전체적으로 증가하여 색상이 밝아지는 경향을 보였다. 모든 pH 조건에서 pH 3일 때 L*값은 62.78 (Abs. 0.8), 51.64 (Abs .7.041)로 가장 낮게 나타났고 pH 11일 때 91.13 (Abs. 0.8), 83.77 (Abs .7.041)로 가장 높은 값을 나타내었다.

a*값의 경우 모두 +영역에 위치하고 b*값의 경우에도 대부분 +영역에 위치하였으나 그 값이 크지 않아 전체적으로 red 계열의 색상을 나타내었다. 특히 pH가 증가할수록 a*값은 급격히 감소하였지만 b*값은 pH 4.5와 6까지 거의 '0'까지 서서히 감소하다가 pH가 증가할수록 다시 상대적으로 높은 증가율을 나타내었다. 이는 알칼리 조건에 약한 건직물의 손상이 일어나 황변한 것으로 추정된다.

블루베리 추출물로 염색한 견직물은 pH가 증가할수록 a*값은 감소하고 b*값은 감소하다가 증가하는 경향이 있어서 R-RP-YR의 색상으로 변화하였다.

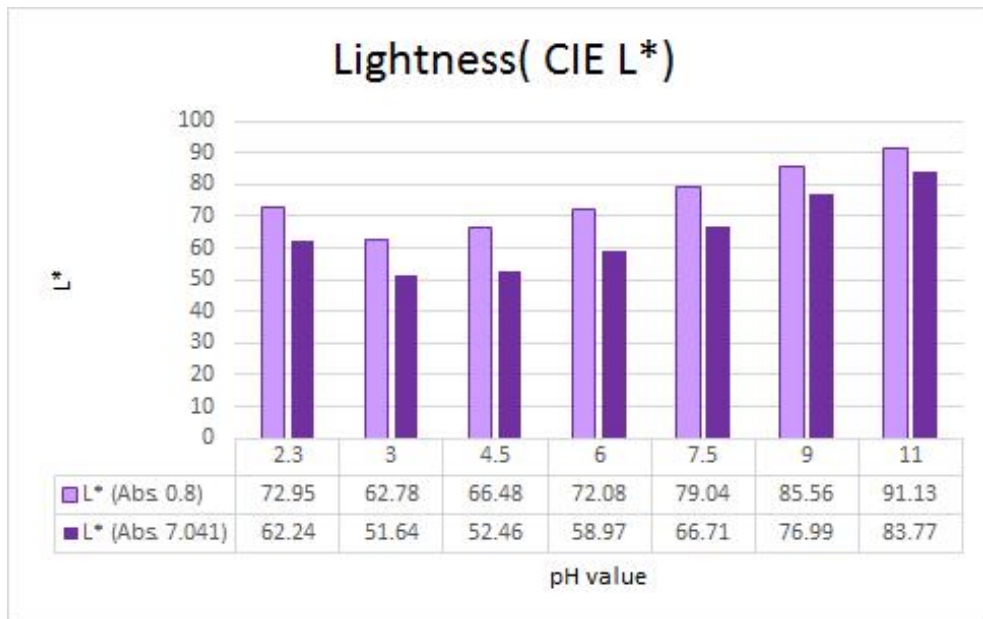


Figure 25. Lightness of silk fabric dyed with Blueberry (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 40°C, time 30min, Abs. 0.8 and Abs. 7.041)

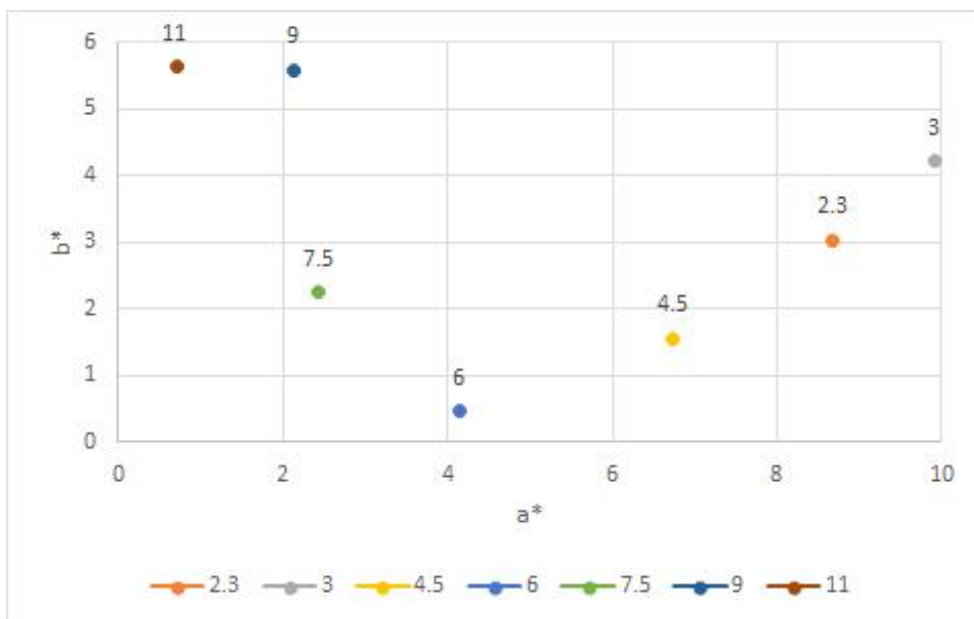


Figure 26. a^* , b^* diagram of silk fabric dyed with Blueberry solution of Abs. 0.8 (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 40°C, time 30min, pH 2.3, 3, 4.5, 6, 7.5, 9, 11)

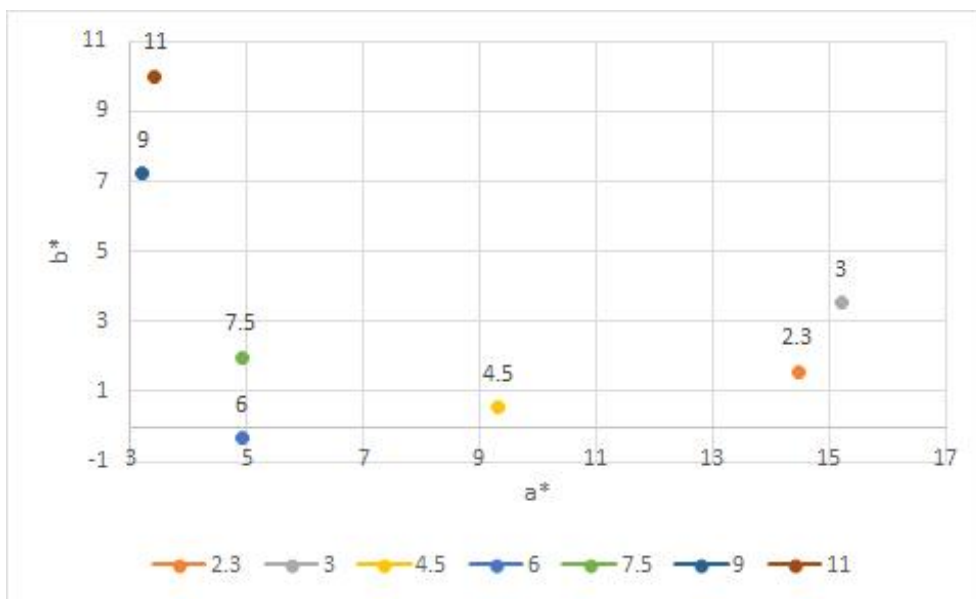


Figure 27. a^* , b^* diagram of silk fabric dyed with Blueberry solution of Abs. 7.041 (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 40°C, time 30min, pH 2.3, 3, 4.5, 6, 7.5, 9, 11)

Table 10 Effect of pH value on Munsell values of silk fabric dyed with Blueberry solution of Abs. 0.8 (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp 40°C, time 30,min)

Dyeing Condition	Munsell values (D65)		
pH value	Hue	Value	Chroma
2.3	0.8R	7.15	2.79
3	2.5R	6.12	2.92
4.5	8.5RP	6.49	2.26
6	5.4RP	7.04	1.75
7.5	5.0R	7.76	1.27
9	5.8YR	8.45	1.1
11	9.9YR	9.02	0.77

Table 11 Effect of pH value on Munsell values of silk fabric dyed with Blueberry solution of Abs. 7.041 (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp 40℃, time 30,min)

Dyeing Condition	Munsell values (D65)		
pH value	Hue	Value	Chroma
2.3	7.5RP	6.06	4.24
3	9.7RP	5.01	4.06
4.5	6.5RP	5.08	2.78
6	3.9RP	5.72	1.86
7.5	9.3RP	6.5	1.84
9	5.7YR	7.57	1.41
11	7.9YR	8.28	1.7

5.2. 적양배추

5.2.1. 염색성

염색의 pH에 따른 적양배추 추출물의 견직물에 대한 염색성을 알아보기 위하여 K/S값을 비교 분석 하였다. 염색성과 표면색을 비교 분석하기 위하여 욕비 1:200에서 최적 염색 조건인 염색 시간 30분, 염색 온도 80℃, Abs 0.8의 조건에서 pH를 2.3, 3, 4.5, 6, 7.5, 9, 11로 변화시키며 염색실험을 실시하였다. K/S값은 블루베리 추출물과 흡광도를 맞춘 적양배추 원액 추출물(Abs .0.8)을 최대 흡수 파장인 550nm에서 측정하였으며 그 결과는 Figure 28에 나타내었다. 참고로 적양배추 추출물의 pH는 5.82로 약산성을 띠고 있다.

pH 2.3-3의 범위에서는 염착량이 급격하게 증가하여 pH 3에서 최대 염착량이 확인되었고 pH 3 이후 서서히 감소하기 시작하여 pH 11에서 최저 염착량을 나타내었다. 이는 블루베리 염색의 실험 결과와 동일한 경향으로 pH가 높아지면서 섬유와 색소간의 음이온의 반발력이 크게 작용하여 염색성이 낮아졌고 (김경선 외, 2005) 또한 섬유와 염료의 결합력이 알칼리성의 염액에서 저하되기 때문인 것으로 보인다(남기연, 이정순, 2010). 반면 pH 2.3 염액과 같이 강산성의 조건에서는 색소의 용해성이 낮아져 균염성이 저하되고 섬유의 손상되기 때문에 pH 3 이하의 강산성으로 조정하는 것은 직물 염색에 바람직하지 않다.

적양배추로 염색한 견직물의 K/S값은 pH 3 이상의 범위에서는 pH가 증가함에 따라 전체적으로 감소하는 경향을 보였다. 본 실험에서는 염색 pH 3으로 염색 하였을 때 K/S값이 가장 높았기 때문에 최적 염색 pH를 3으로 설정하였다.

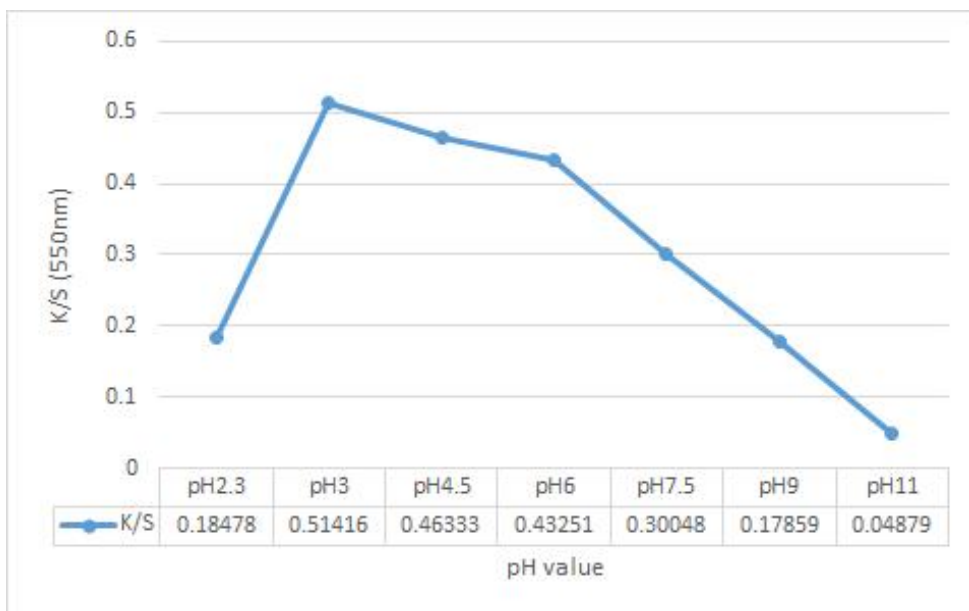


Figure 28. Effect of pH value on K/S values of silk fabrics dyed with Red Cabbage (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp.80°C, 30min, Abs. 0.8)

5.2.2. 표면색

염욕의 pH에 따른 적양배추 추출물의 견직물에 대한 색상 변화를 Figure 29, Figure 30, Table 12에 나타내었다. 적양배추 추출물로 염색한 견직물의 색상 변화를 먼셀 표색계에 의하여 전체적으로 P-RP계열을 나타내었으나 pH 2.3, 3, 4.5, 11의 경우에 각각 YR계열을 나타냈다. 욕안으로 보았을 때는 pH 6과 7.5에서 reddish한 purple색상이 가장 선명하게 나타났다.

V값은 염색 시간과 염색 온도가 증가함에 따라 전반적으로 상승하는 추세를 보였으나 그 차이가 미미하여 pH에 따른 영향을 크게 받지 않은 것으로 나타났고 C값의 경우에는 전반적으로 감소하는 경향을 보였다.

L*값의 경우 pH 2.3-3의 범위에서 감소하다가 pH가 증가함에 따라 전체적으로 증가하여 색상이 밝아지는 경향을 보였다. pH 3 에서 염색했을 때 가장 낮은 67.04을 나타내었고 pH 11에서 염색했을 때 88.71로 가장 높은 값을 나타내었다.

a*값의 경우 모두 +영역에 위치하고 b*값의 경우에도 대부분 +영역에 위치하였으나 pH 6, 7.5에서는 각각 -6.06, -3.24의 값을 나타내어 전체적으로 violet에 비슷한 red 계열의 색상을 나타내었다. 특히 pH 2.3-6의 범위에서 pH가 증가할수록 a*값은 증가하였지만 b*값은 감소하고 pH 7.5-11의 범위에서 pH가 증가할수록 다시 a*값은 감소하였지만 b*값은 증가하는 경향을 보인다. 이 또한 알칼리 조건에 약한 견직물의 손상이 일어나 황변한 것으로 추정된다. 이로 인해 적양배추 추출물로 염색한 견직물은 pH가 증가할수록 YR-P-RP-YR의 색상으로 변화하였다.

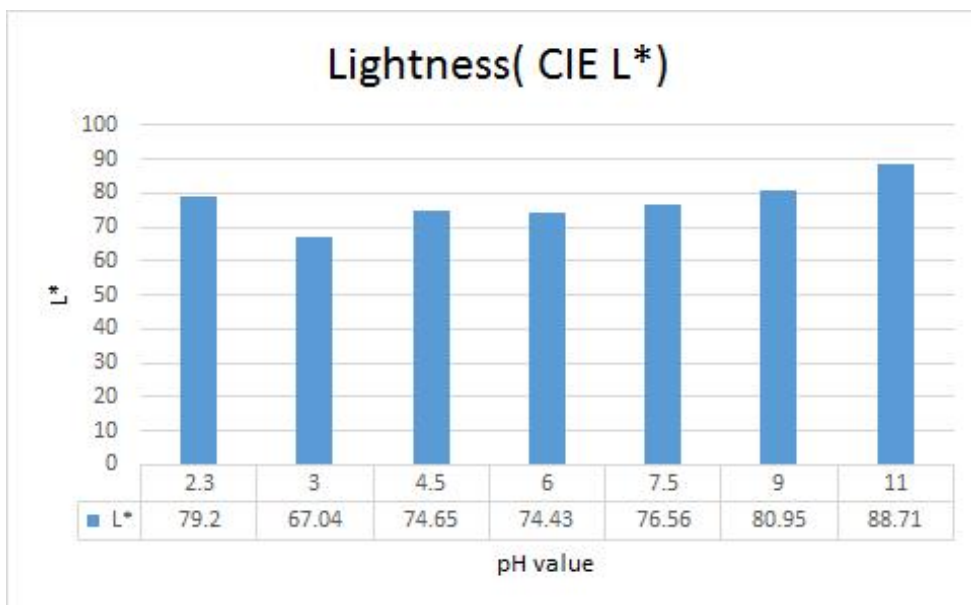


Figure 29. Lightness of silk fabric dyed with Red Cabbage
(Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 80°C, 30min, Abs.0.8)



Figure 30. a^* , b^* diagram silk fabric dyed with Red Cabbage (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 80°C, 30min, Abs.0.8, pH 2.3, 3, 4.5, 6, 7.5, 9, 11)

Table 12 Effect of pH value on Munsell values of silk fabric dyed with Red Cabbage (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 80°C, 30min, Abs.0.8)

Dyeing Condition	Munsell values (D65)		
pH value	Hue	Value	Chroma
2.3	8.9YR	7.83	2.45
3	9.0YR	6.6	3.04
4.5	2.8YR	7.34	2.11
6	7.6P	7.27	3.32
7.5	0.2RP	7.5	2.76
9	5.7RP	7.96	2.02
11	9.2YR	8.78	1.3

6. pH에 따른 2가지 염재의 비교

블루베리와 적양배추 추출물의 농도를 일정하게 조정하기 위해 흡광도 0.8로 맞추고 용비 1:200의 조건에서 염색하였다. pH에 따른 2가지 염재의 염색성과 표면색을 비교 분석하였다. 블루베리 추출물의 pH는 3.4이고 적양배추 추출물의 pH는 5.82로 산성을 띠고 있다.

6.1. 염색성

pH에 민감한 안토시아닌계 색소를 함유하고 있는 블루베리와 적양배추 추출물의 건직물에 대한 염색 후 K/S값은 pH에 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. 2가지 염재 모두 안토시아닌계 색소를 가지고 있지만 그 화학적 성분의 차이로 인하여 염색했을 때의 경향에 차이가 났다.

블루베리의 경우 pH 2.3-3의 범위에서는 K/S값이 급격하게 증가하였으나 pH 3-4.5의 범위에서부터 서서히 감소하기 시작하여 pH 11에서 최저 염착량을 나타내었다. 적양배추의 경우에도 pH 2.3-3의 범위에서는 K/S값이 급격하게 증가하여 pH 3에서 최대 염착량이 확인되었고 pH 3 이후 서서히 감소하기 시작하여 pH 11에서 최저 염착량을 나타내었다. 전체적으로 블루베리가 적양배추에 비해 pH 별 K/S값의 변화 폭이 큰 것으로 나타났기 때문에 블루베리가 염색 pH 조건에 더욱 민감하다는 것을 밝히었다. 두 염재 모두 산성조건인 pH3에서 K/S값의 최대값이 나타나 pH3에서의 염색성이 가장 우수한 것을 알 수 있었다.

Figure 31은 염색 pH의 영향에 대하여 각 염재의 최대 흡수 파장에서의 K/S값의 비교를 보여준다.

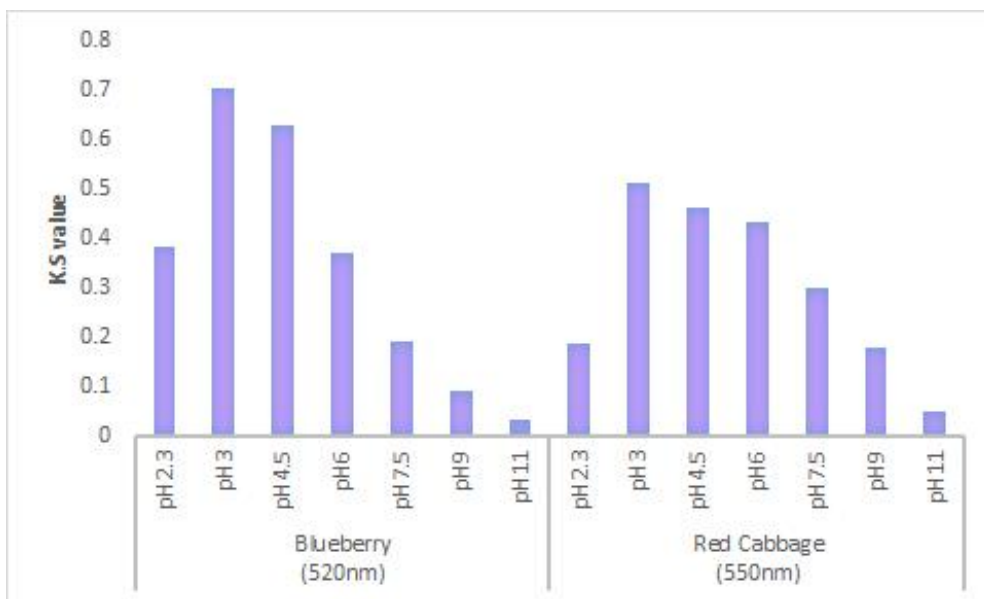


Figure 31. Effect of pH values of silk fabrics dyed with Blueberry(520nm) and Red Cabbage(550nm) (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 40°C(Blueberry), 80°C(Red Cabbage), time 30min, pH 2.3, 3, 4.5, 6, 7.5, 9, 11, Abs. 0.8)

6.2. 표면색

화학적 구조가 다른 anthocyanin색소를 가지고 있는 블루베리와 적양배추의 추출물을 이용하여 견직물에 염색을 실시하였다. 표면색은 Munsell 값과 CIE $L^*a^*b^*$ 값을 측정하여 비교 분석하였다.

블루베리와 적양배추 추출물로 염색한 시료를 측정한 CIE L^* 값을 Figure 32에 나타내었다. 전반적으로 pH 3 이후부터 pH가 증가함에 따라 L^* 값이 증가하여 색상이 밝아지는 경향을 보였고 pH 3일 때 최저값, pH 11일 때 최대값을 나타내었다.

Figure 33과 같이 CIE a^* , b^* 값의 경우 블루베리 추출물로 염색한 견직물은 pH가 증가할수록 a^* 값은 모두 +영역에서 있으며 pH 11에서 거의 '0'까지 감소하고 b^* 값은 감소하다가 증가하는 경향이 있어서 R-RP-YR의 색상으로 변화하였다. 보라색 계열보다는 자주색 계열에 가까운 색상을 나타내었다. 염색한 시료는 육안으로 봤을 때 전반적으로 reddish한 purple색으로 나타났고 특히 높은 pH에서 염색한 시료는 견직물과 염료의 손상 및 파괴로 인해 거의 미색에 가까운 색으로 변화하였다. pH 10이상의 강알칼리 상태에서 견섬유를 염색하는 경우는 상해의 우려성이 크기 때문에 바람직하지 않다(권주희 2011). 적양배추 추출물은 a^* 값이 모두 +영역에 있고 b^* 값은 대부분 +영역에 위치하였으나 pH 6, 7.5에서는 각각 -6.06, -3.24의 값을 나타내어 전체적으로 violet에 비슷한 red 계열의 색상을 나타내었다. 강산과 강한 알칼리 조건에서의 견직물의 황변 및 염료의 손상으로 인하여 pH가 증가할수록 a^* 값은 점차 감소하고 b^* 값은 감소하다가 급증하는 경향을 나타낸다. 이로 인해 적양배추 추출물로 염색한 견직물은 pH가 증가할수록 YR-P-RP-YR의 색상으로 변화하였다. 염색한 시료는

육안으로 봤을 때 pH 2.3과 3에서는 yellow-red가 혼합된 색으로 특히 pH 3에서는 brown으로 보였다. 그러나 pH 4.5 부터 자줏빛이 돌기 시작하면서 pH 6에서는 밝은 보라색으로 채도가 높은 violet이었었고 pH 9에서는 yellowish 한 연한 pink 색을 나타냈다.

블루베리 추출물과 적양배추 추출물의 pH 변화에 따른 염착량은 모두 pH3 조건에서 최대값을 나타내었지만 표면색 실험 결과, K/S 염착량은 높지만 염료의 파괴 및 견직물의 손상 등 복합적인 이유로 인하여 purple이 아닌 yellow 등이 나타날 수 있다는 것을 알 수 있었다. 보라색을 염색할 때 블루베리 추출물의 기본 pH가 3.4 이고 적양배추 추출물의 기본 pH가 5.82 이기 때문에 견직물 염색 시에 pH 조정 없이 염액 자체의 pH조건 또한 적절하다고 할 수 있다.

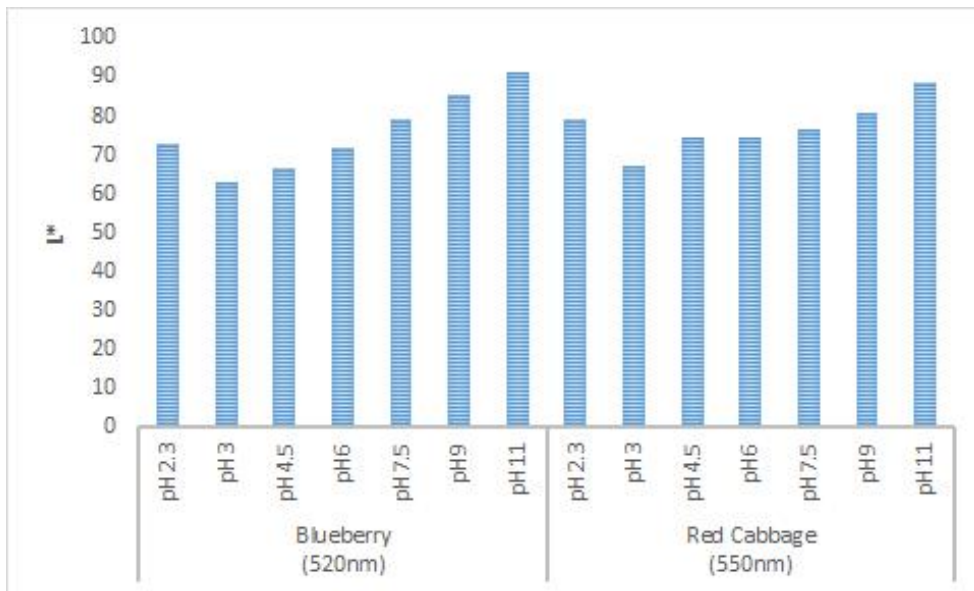


Figure 32. Lightness of silk fabrics dyed with Blueberry(520nm) and Red Cabbage(550nm) (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 40°C(Blueberry), 80°C(Red Cabbage), time30min, pH 2.3, 3, 4.5, 6, 7.5, 9, 11, Abs. 0.8)

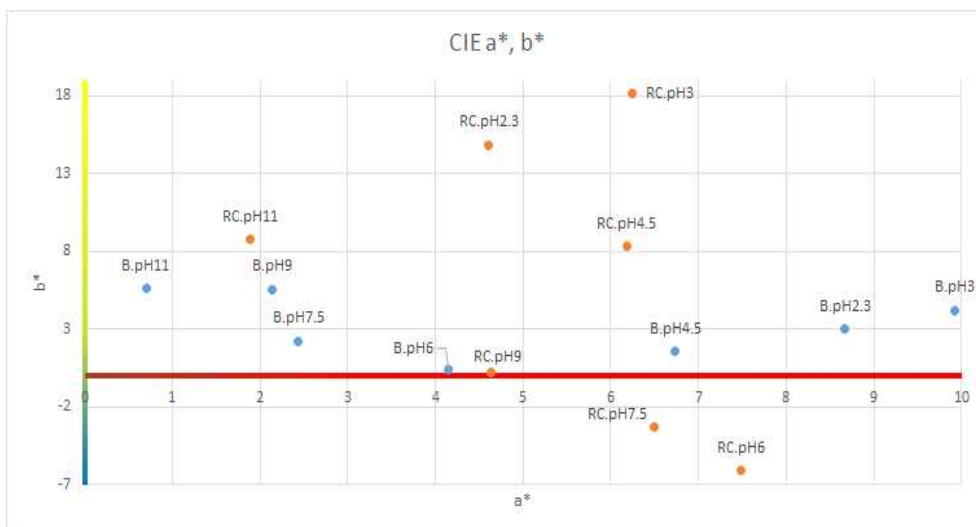


Figure 33. a^* , b^* diagram of silk fabrics dyed with Blueberry(520nm) and Red Cabbage(550nm) (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 40°C(Blueberry), 80°C(Red Cabbage), time 30min, pH 2.3, 3, 4.5, 6, 7.5, 9, 11, Abs. 0.8)

7. 염색견뢰도

염색견뢰도 측정은 두 염재 추출물의 원액(블루베리 Abs. 7.041, 적양배추 Abs. 0.8)을 염색 시간 30분의 조건에서 각각 최적 염색 온도 40℃, 80℃로 염색한 시료를 대상으로 실시하였다. 염재 별 pH 2.3, 3, 4.5, 6, 7.5, 9, 11로 조정하여 총 14개의 시료로 견뢰도 시험을 실시하였다. Table 13은 각 염재 별 염색 조건에 따른 일광견뢰도와 세탁견뢰도를 나타내었다.

7.1. 일광견뢰도

블루베리 추출물을 이용하여 염색한 견직물 시료의 경우 일광견뢰도에서 pH 2.3-6의 조건에서는 1급으로 낮은 견뢰도를 보였으나 pH 7.5일 때 1-2등급, pH 9와 11에서 모두 3-4급의 높은 견뢰도를 나타내 pH가 증가할수록 우수한 일광견뢰도 값이 나타났다.

적양배추 추출물을 이용하여 염색한 견직물 시료의 경우 또한 일광견뢰도는 pH 2.3조건에서는 2급, pH 3-7.5에서는 1급으로 낮은 견뢰도를 보였으나 pH 9일 때 2-3급, pH 11에서 3-4급의 높은 견뢰도를 나타내 pH가 증가할수록 우수한 일광견뢰도 값이 나타났다.

두 염재 모두 산성이 강할수록 일광견뢰도는 낮아지고 염기성이 강할수록 일광견뢰도가 높아지는 경향이 발견되었다. 이러한 현상은 염액의 pH가 낮을수록 염착량은 높아졌지만 일광에 의해 변색되거나 pH 조정 시 첨가한 pH 조정제인 acetic acid에 의한 견직물의 손상 역시 견뢰도 저하의 원인 중 하나라고 사료된다(박지연, 2012). 블루베리

추출물에는 견직물에 높은 친화력을 가지며 자외선 흡수제와 같은 역할을 하는 타닌이 다량 함유되어 있어서 적양배추 추출물의 일광견뢰도보다 월등히 높게 나올 것을 예상했지만 pH 조정제의 화학적인 영향이 더 크게 작용하여 두 염재의 일광견뢰도 값이 비슷하게 나온 것으로 사료된다.

7.2. 세탁견뢰도

블루베리 추출물을 이용하여 염색한 견직물 시료의 경우 세탁견뢰도에서 pH 2.3-7.5의 조건에서는 1급으로 낮은 견뢰도를 보였으나 pH 9와 11에서 각각 2-3, 3-4급의 높은 견뢰도를 나타내 일광견뢰도와 마찬가지로 pH가 증가할수록 우수한 세탁견뢰도 값이 나타났다.

적양배추 추출물을 이용하여 염색한 견직물 시료의 경우 또한 세탁견뢰도는 pH 2.3-7.5의 조건에서는 1급, pH 9에서는 1-2급으로 낮은 견뢰도를 보였으나 pH 11일 때 4급의 높은 견뢰도를 나타내 높은 pH에서 우수한 세탁견뢰도 값이 나타났다. 일광견뢰도보다 세탁견뢰도가 전반적으로 조금씩 낮은 것은 세탁 과정에서 소실되는 염료의 상대적인 양이 많아지기 때문에 변퇴의 정도가 심해진 것이라고 사료된다.

Table 13 Light fastness and Wash fastness of silk fabrics dyed with Blueberry and Red Cabbage

Natural Colorant	Treatment condition			Light fastness	Wash fastness
	Time	Temp.	pH value		
Blueberry	30min	40℃	pH 2.3	1	1
			pH 3	1	1
			pH 4.5	1	1
			pH 6	1	1
			pH 7.5	1	1-2
			pH 9	2-3	3-4
			pH 11	3-4	3-4
Red Cabbage		80℃	pH 2.3	1	2
			pH 3	1	1
			pH 4.5	1	1
			pH 6	1	1
			pH 7.5	1	1
			pH 9	1-2	3
			pH 11	4	4

IV. 결 론

Chromatography를 이용하여 blue계열의 블루베리 염재와 red-purple계열의 적양배추 염재에 함유된 각각의 anthocyanin의 성분을 분석하고, 견직물에 염색하였을 때 pH 조건에 따른 색상 변화와 염색성을 비교하였다. 두 가지 염재의 최적 추출조건을 설정하여 추출물의 흡광도를 적양배추의 최대 흡광도 값인 0.8로 농도를 동일하게 조정 하였다. 먼저 염색 온도, 염색 시간을 변화하여 견직물에 염색을 하였고 염색 후 나타나는 K/S값을 통해 염색성을 살펴보고, H V/C 값 및 CIE L*, a*, b*값을 측정하여 색상 변화를 고찰하였다. 이 후 각 염재 별 최적 염색조건에서 pH를 변화시키면서 같은 방법으로 염색성과 색상 변화를 살펴보고 추가로 일광견뢰도와 세탁견뢰도 실험을 실시하였다.

본 연구의 결과는 다음과 같다.

1. HPLC와 MS를 통해 블루베리 추출물의 anthocyanin의 주요 색소 성분은 Delphinidin (303g/mol)과 Europinidin, Malvidin, Petunidin, Pulchellidin 등 이고 적양배추 추출물의 경우 Aurantinidin - O-glucoside (449g/mol) 와 Delphinidin, Cyanidin-O-glucoside, Petunidin - O-glucoside, Pulchellidin -O-glucoside로 화학적 구성에 차이가 있었다.

2. 블루베리는 증류수 1:1의 액비로 80℃에서 4시간 동안 추출한 1차, 2차 추출물의 혼합액을 염액으로 사용하였고 적양배추는 증류수 1:2의 액비로 95℃에서 40분 동안 1차, 2차 추출한 혼합액을

염액으로 사용하였다. 적양배추 추출물의 초기 추출물의 농도가 상대적으로 너무 낮아서 추출 원액의 최대 흡광도 0.8 (550nm)에 맞추어 블루베리 추출물(520nm)을 10배 희석하여 염색 실험에 사용하였다.

3. 동일한 농도의 블루베리 추출물과 적양배추 추출물을 이용한 견직물의 최적 염색조건은 염착량과 섬유의 손상 및 염색효율을 고려하여 각각 염색 시간 30분, 염색 온도 40℃과 염색 시간 30분, 염색 온도 80℃로 설정하였다.

4. 블루베리와 적양배추 추출물의 견직물에 대한 염색 후 K/S값은 염색 시간보다는 염색 온도에 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. 블루베리의 경우 염색 온도가 저온(실온)에서 고온으로 증가할수록 K/S값은 감소하였고 적양배추의 경우 염색 온도가 증가할수록 K/S값이 증가하는 것으로 나타났다. 블루베리와 적양배추는 anthocyanin 종류에 의해 염색 시간과 온도가 미치는 영향이 다르게 나타난 것으로 보인다. 전체적으로 적양배추가 동일 농도의 추출물을 사용하였을 때 K/S값이 높게 나타나 염색성이 우수하였다.

5. 염색한 시료는 전반적으로 적양배추가 블루베리보다 L*값이 높았다. CIE a*, b*값의 경우 블루베리 추출물은 염색온도와 염색시간이 증가할수록 a*값은 큰 차이가 없지만 b*값은 증가하는 경향을 나타내었다. 육안으로 봤을 때 전반적으로 어두운 redness와 blueness가 혼합된 red-purple색 계열에서 고온으로 갈수록 brown에 가까운 색으로 변화하였다. 적양배추 추출물은 염색온도와 염색시간이 증가할수록 a*값은 점차 감소하고 b*값은 증가하는 경향을 나타내었다.

육안으로 봤을 때 전반적으로 redness와 blueness가 혼합된 밝은 보라색으로 채도가 높은 violet이었다. 적양배추 추출물은 블루베리보다 보라색 계열의 재현성에 가능성이 있는 염재임을 확인할 수 있었다.

6. 각각의 최적 염색조건에서 pH를 변화시키면서 염색을 하였을 때 pH에 민감한 안토시아닌계 색소를 함유하고 있는 블루베리와 적양배추 추출물의 견직물에 대한 염색 후 K/S값은 화학적 성분의 차이로 인하여 염색 결과에 차이가 났다. 전체적으로 블루베리가 적양배추에 비해 pH 별 K/S값의 변화 폭이 큰 것으로 나타났기 때문에 블루베리가 염색 pH 조건에 더욱 민감하다는 것을 밝히었다. 두 염재 모두 산성조건인 pH 3에서 K/S값의 최대값이 나타나 pH 3에서의 염색성이 가장 우수한 것을 알 수 있었다.

7. 블루베리와 적양배추 추출물로 염색한 시료는 전반적으로 pH 3 이후부터 pH가 증가함에 따라 L*값이 증가하여 색상이 밝아지는 경향을 보였고 pH 3일 때 최저값, pH 11일 때 최대값을 나타내었다. CIE a^* , b^* 값의 경우 블루베리 추출물로 염색한 견직물은 pH가 증가할수록 R-RP-YR의 색상으로 변화하였고 자주색 계열에 가까운 색상을 나타내었다. 육안으로 봤을 때 전반적으로 reddish한 purple색으로 나타났고 특히 높은 pH에서 염색한 시료는 거의 미색이었다. 적양배추 추출물은 전체적으로 violet에 비슷한 red 계열의 색상을 나타내었고 pH가 증가할수록 YR-P-RP-YR의 색상으로 변화하였다. 두 염재 모두 pH 3 조건에서 최대 염착량을 나타내었음에 불구하고 염료 성분의 파괴 및 견직물의 손상 등 복합적인 이유로 purple이 아닌 yellow 등이 나타날 수 있다는 것을 알 수 있었다.

8. 블루베리 추출물을 이용하여 염색한 견직물 시료의 경우 세탁견뢰도에서 pH 2.3-7.5의 조건에서는 1급으로 낮은 견뢰도를 보였으나 pH 9와 11에서 각각 2-3, 3-4급의 높은 견뢰도를 나타내 일광견뢰도와 마찬가지로 pH가 증가할수록 우수한 세탁견뢰도 값이 나타났다. 적양배추 추출물을 이용하여 염색한 견직물 시료의 경우 또한 세탁견뢰도는 pH 2.3-7.5의 조건에서는 1급, pH 9에서는 1-2급으로 낮은 견뢰도를 보였으나 pH 11일 때 4급의 높은 견뢰도를 나타내 높은 pH에서 우수한 세탁견뢰도 값이 나타났다.

본 연구에서 흡광도를 맞춘 블루베리 및 적양배추 추출물로 염색한 견직물에 대해 종합적으로 살펴보면 전반적으로 purple, red-purple 계열의 색상을 나타내었으며 pH 2.3의 강산과 pH 9-11의 강알칼리 조건에서는 yellow 색상이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 일광견뢰도와 세탁견뢰도는 2가지 염제 모두 알칼리 조건으로 갈수록 우수한 경향을 보였다. 열, 빛, pH 등 여러 가지 요인에 민감하게 반응하여 직물염색 연구에서 많이 다뤄지지 않았던 anthocyanin 염료를 실제 블루베리와 적양배추 추출물의 염색 실험을 통하여 견직물에 대한 염색성과 색상 변화를 비교 분석하면서 색채의 재현성을 향상시키고 다양한 색상을 얻을 수 있는 염제로서의 사용가능성을 확인할 수 있었다. 앞으로 그 외 안토시아닌계 염제의 직물에 대한 천연염색의 연구와 염색업체에 신뢰도 높은 자료로 활용될 수 있으리라 사료된다.

참 고 문 헌

- Chien-Kuo Yen, Li-Yuan Peng, Chao-Xia Wang, Yen-Yu Chen (2011), Dyeing of Degummed Silk Fibers with Anthocyanins in Red Cabbage, *Advanced Materials Research* Vols 418-420 (2012) pp 585-588.
- C.S. Ku a, S.P. Munb(2008), Optimization of the extraction of anthocyanin from Bokbunja (*Rubus coreanus* Miq.) marc produced during traditional wine processing and characterization of the extracts, *Bioresource Technology* 99 8325 - 8330.
- G. MAZZA, COLIN D. KAY, TONY COTTRELL, BRUCE J. HOLUB (2002), Absorption of anthocyanins from blueberries and serum antioxidant status in human subjects, *J. Agric. Food Chem.* 50, 7731-7737.
- Hyang-Hee Lee, Jang-Wook Lee, Jong-Whan Rhim(2000), Characteristics of Anthocyanins from Various Fruits and Vegetables, *Korean J. POSTHARVEST SCI. TECHNOL*, Vol. 7, No. 3, pp285~290.
- J. Chandrasekhar, M.C. Madhusudhan, K.S.M.S. Raghavarao(2012), Extraction of anthocyanins from red cabbage and purification using adsorption, *food and bioproducts processing* 9 0 615 - 623.
- Jong-Whan Rhim(2002), Kinetics of Thermal Degradation of Anthocyanin Pigment Solutions Driven from Red Flower Cabbage, *Food Sci. Biotechnol.* Vol.11, No. 4. pp. 361~364.

- JUNGMIN LEE(2005), Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method_collaborative study, JOURNAL OF AOAC INTERNATIONAL VOL. 88, NO. 5.
- Kyung Hwa Hong(2015), Preparation and properties of cotton and wool fabrics dyed by black rice extract, Textile Research Journal 0(00) 1 - 9.
- M J Denton, P N Daniels(2002), Textile Terms and Definitions, The Textile Institute.
- Neela Chigurupati , Lani Saiki, Charles Gayser Jr, Alekha K. Dash (2002), Evaluation of red cabbage dye as a potential natural color for pharmaceutical use, International Journal of Pharmaceutics 241, 293 - 299.
- Norbert Adolph Lange(1967), LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY, MCGRAW - HILL BOOK COMPANY.
- Roger Boulton(2001), The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wine_ A critical review, Am. J. Enol. Vitic. 52:2.
- Thomas Vickerstaff(1954), The Physical Chemistry of Dyeing, Oliver and boyd.
- Yang Sook Jung, Do Gyu Bae(2014), Natural dyeing with black cowpea seed coat.I. Dyeing Properties of Cotton and Silk Fabrics, Fibers and Polymers, Vol.15, No.1, 138-144.
- Younsook Shin, Eunkyong Cho(2001), Dyeing properties of cotton

fabric with pomegranate colorants and antimicrobial properties, Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles Vol. 25, No. 3 p.577~585.

Zhang Hua, Dong Yuesheng, Xu Ge, Li Menglu, Du Liya, An LiJia and Xiu Zhilong(2013), Extraction and purification of anthocyanins from the fruit residues of *vaccinium uliginosum* Linn, J Chromat Separation Techniq, from <http://dx.doi.org/10.4172/2157-7064.1000167>.

강인숙, 송화순, 유효선, 정혜원(2011), 염색의 이해, 교문사.

김노수(1992), 염색화학, 교문사.

김성련(2000), 피복재료학, 교문사.

김성련, 유효선, 조성교(2005), 새 의류소재, 교문사.

고영실, 이해자, 유혜자(2000), 포도과피의 안토시아닌 색소를 이용한 직물 염색, 대한가정학회지 제38권 11호.

권다애(2014), LC-ESI-MS MS를 이용한 단백질과 결합하는 베리류 (복분자, 오디, 블루베리)의 폴리페놀 동정, 중앙대학교 석사학위논문.

권주희(2011), 소목염색에서 pH조건이 색상 변화에 미치는 영향, 이화여자대학교 석사학위논문.

김경아(2010), 적양배추의 안토시아닌 색소를 이용한 산성염모제 염색력 연구, 숙명여자대학교 석사학위논문.

김영희(2011), 블루베리(*Vaccinium corymbosum* L.) 크렌베리(*Vaccinium macrocarpon* Ait.), 적양배추(*Brassica oleracea* L.)로부터 안토시아닌의 항산화작용, 항혈전 및 안정성의 효과, 한국식물생명공학회, Vol.2011 No.-.

- 김효정(2005), 적채와 비트 추출물의 염색성에 관한 연구, 성신여자대학교 석사학위논문.
- 박샛별(2011), 전통 매염제 철장액 사용에 따른 천연 염료의 염색성, 서울대학교 석사학위논문.
- 박지연(2012), 금은화와 인동등 추출물을 이용한 견직물의 염색성과 향균 • 소취성. 서울대학교 석사학위논문.
- 배상경(2006), 복분자 열매를 이용한 천연염색, 한국의류산업학회지 J. Kor. Soc. Cloth. Ind. 제8권 제4호.
- 배연화(2005), 황색과 적색 천연 염료의 복합 염색에 관한 연구, 서울대학교 석사학위논문.
- 심기환, 강갑석, 최진상, 서권일, 문주석(1994), 포도과피 Anthocyanin 색소의 분리 및 안정성, J. Korean Soc, Food Nutr, Vol.23, No. 2, pp. 279~286.
- 양현아, 박영미(2015), 발효 포도부산물물의 단백질 분해물 매염제를 활용한 염색 최적조건에 관한 연구, 한국염색가공학회지 27(3), 2015.9, 202-209 (8 pages).
- 윤성화(2014), 갈색계 천연염제의 견직물에 대한 염색특성과 항균성 비교 분석, 서울대학교 석사학위논문.
- 윤혜연, 백영숙, 김준범, 한태룡(1995), 한국산 유색미의 Anthocyanin 색소 동정, 한국농화학회지 제 38권, 제6호 581-583.
- 이광우, 이준희, 엄수정, 배은미, 김태연, 윤석한(2010), 오디 추출액을 이용한 상주실크의 천연염색, 한국염색가공학회지 제22권 제3호.
- 이란숙, 임종환(1997), 자색고구마 Anthocyanin 색소의 가열에 대한 속도론적 연구, Korean J.Food SCI. Technol. Vol.29, No. 3, pp. 497~501.

이은주, 유은숙, 한충훈, 이안례(2010), 왕벚나무 꽃잎 추출물에 대한 건
 식물의 염색성과 색채특성, 한국염색가공학회지 제22권 제3호.

이장욱, 이향희, 임종환, 조재선(2000), 자색고구마 Anthocyanin 색소의
 추출조건 결정, J. Korean Soc. Food Sci. Nutr. 한국식품영양과학회
 지 29(5), 790~795.

이혜정, 최은영, 심영자, 김옥선, 유호정, 도완녀, 김용호(2009), 추출조건
 과 첨가물에 따른 검점콩의 안료시아닌 함량과 색소 안정성, 한국식
 품영양학회지 제 22권, 제1호, 150~157.

장미여(2010), 천연 염모제로서 블루베리(Blueberry)의 활용성에 관한 연
 구, 원광대학교 박사학위논문.

정영옥, 김순심(2002), 포도주스 제조중 폐기되는 포도액을 이용한 식물
 염색, 한국의류산업학회지 제4권 제1호.

정창호, 최성길, 허호진(2008), 국내 시판 블루베리와 라즈베리의 영양성
 분 분석 및 항산화 활성, 한국식품영양과학회지 37(11), 1375~1381.

주영주(2006), 천연염료 염색포의 생활용품 활용에 관한 연구, Journal of
 Korean Society of Costume Vol.56, no3 (March 2006) pp73-80.

한국 산업 표준 규격 KS K ISO 105-C10: 2010

한국 산업 표준 규격 KS K ISO 105 B02: 2010

한국 산업 표준 규격 KS A 0011: 2010

www.google.com

<http://en.wikipedia.org/wiki/>

<https://ko.wikipedia.org/wiki>,

<https://books.google.co.kr/books?id>,

<https://books.google.co.kr/books?id>,

Abstract

Dyeing properties of natural Anthocyanins dyes on silk

Hur, Hyun Joo

Dept. Textiles, Merchandising and Fashion Design

The Graduate School

Seoul National University

This study was carried out to compare the each Anthocyanins contained in Blueberry(*Vaccinium corymbosum*) or Red Cabbage(*Brassica oleracea* var. *capitata* f. *rubra*) and to examine their color, dyeing properties, and fastness to light and wash after dyeing on silk.

The methods of experiments are as follows: The extractions of blueberry was done with water at 80 °C for 4 hours at a liquor ratio of 1:1 and red Cabbage extraction was done with water at 95 °C for 40 mins at a liquor ratio of 1:2. These dye extracts were adjusted to have their absorbance unit at 0.8 using UV-Vis Spectrometer (UV-2600 SHIMADZU). HPLC(Ultimate3000, dionex, USA) and MS(Ultimate3000 RSLC HPLC system, Dionex) system to control the concentration of the dye extracts were used to analyze

the components of each anthocyanins. IR dyeing machine (Dealim Starlet Engineering, Model DL-600) was used for dyeing, 1:200 bath ratio respectively at 20, 30, 40, 60 and 80 °C, for 30, 60, 90 and 120 mins. The effect of pH values of the extracts from 2.3 to 11 were experimented. Dyed samples were analyzed by their K/S value and L*, a*, b* value using Spectrophotometer (CM-2600d, MINOLTA) to evaluate the dyeing properties. The fastness to light and wash test were tested.

The results of this study are as follows.

The main coloring components of anthocyanins are Delphinidin (303g/mol), Europolinidin, Malvidin, Petunidin, Pulchellidin in blueberry extract and Aurantinidin - O-glucoside (449g/mol), Delphinidin, Cyanidin-O-glucoside, Petunidin - O-glucoside, Pulchellidin - O-glucoside are in red cabbage extract.

For the blueberry experiments, the higher the temperature, the lower the K/S values of dyed silk fabrics. For the red cabbage one, however, the higher the temperature, the higher the K/S values of dyed silk fabrics. The optimum dyeing condition was showed at 40 °C, 30 mins, pH 3 for blueberry and at 80 °C, 30 mins, pH 3 for red cabbage considering K/S value, damages to fibers and dyeing efficiency.

Generally, the color of samples were spread out RP-R color range of blueberry and P-RP color range of red cabbage. YR color range was showed in high pH value on both extract. In CIE Lab analysis, red cabbage's L* value was higher than blueberry's and the

higher the temperature and longer the time, the higher b* value on both extracts.

The light and wash fastness of dye samples showed better rating in the alkaline conditions up to pH 11.

In conclusion, dyeing blueberry and red cabbage extract on silk fabrics presents red-purple and purple colors according to the anthocyanins' chemical structure. Both of them were found to improve the availability of a variety of colors.

Keywords : Anthocyanins, *Vaccinium corymbosum*, *Brassica oleracea* var. capitata f. rubra, Dyeability, Dyefastness

Student Number : 2014-20369

부 록

Appendix-Table 1 Effect of dyeing time and temperature on L*,a*,b* of silk fabric dyed with Blueberry(Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 20, 30, 40, 60, 80℃, time 30, 60, 90, 120min, Abs. 0.8)
(cf. Figure 14, Figure 15, Figure 16, Table 8)

Dyeing Condition		CIE L*a*b* (D65)		
Temp	Time	L*	a*	b*
20℃	30min	64.84	6.91	0.26
	60min	63.52	7.91	-0.66
	90min	64.57	7.31	-0.52
	120min	63.51	7.03	-0.03
30℃	30min	64.27	7.55	-0.37
	60min	61.63	7.07	1.97
	90min	61.22	6.51	2.66
	120min	61.28	7.6	0.68
40℃	30min	64.93	7.43	0.19
	60min	64.36	7.15	0.57
	90min	62.69	7.94	0.65
	120min	62.07	7.79	0.59
60℃	30min	62.5	7.89	1.81
	60min	63.32	7.77	2.59
	90min	62.24	7.84	3.38
	120min	61.97	7.53	3.5
80℃	30min	61.98	7.65	6.17
	60min	60.96	8.47	7.25
	90min	56.08	7.99	12.19
	120min	58.54	9.25	9.95

Appendix-Table 2 Effect of dyeing time and temperature on L*,a*,b* of silk fabric dyed with Red Cabbage(Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 20, 30, 40, 60, 80℃, time 30, 60, 90, 120min, Abs. 0.8)

(cf. Figure 18, Figure 19, Figure 20, Table 9)

Dyeing Condition		CIE L*a*b* (D65)		
Temp	Time	L*	a*	b*
20℃	30min	67.77	11.54	-11.3
	60min	68.12	11.04	-11.1
	90min	67.56	11.26	-10.2
	120min	67.19	10.14	-10.4
30℃	30min	67.65	12.02	-11.9
	60min	67.18	11.45	-11
	90min	66.44	11.27	-11.2
	120min	66.98	10.55	-10.7
40℃	30min	68.41	11.04	-9.86
	60min	68.53	10.89	-10.2
	90min	67.83	10.33	-9.74
	120min	67.95	10.48	-10.1
60℃	30min	69.25	10.29	-8.35
	60min	70.49	9.27	-7.09
	90min	70.67	8.79	-6.42
	120min	70.24	8.96	-6.16
80℃	30min	73.56	7.76	-3.43
	60min	71.08	7.63	-0.92
	90min	71.06	7.57	-0.41
	120min	67.68	8.1	0.67

Appendix-Table 3 Effect of dyeing time and temperature on K/S values of silk fabrics dyed with Blueberry(520nm) and Red Cabbage(550nm) (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 20, 30, 40, 60, 80℃, time 30, 60, 90, 120min, Abs. 0.8)
(cf. Figure 21)

		K/S value				
		20℃	30℃	40℃	60℃	80℃
Blueberry (520nm)	30min	0.37045	0.41953	0.4247	0.34204	0.29742
	60min	0.41697	0.31418	0.34801	0.35238	0.24632
	90min	0.39597	0.30011	0.33976	0.34602	0.12038
	120min	0.3461	0.31998	0.32008	0.31131	0.17602
Red Cabbage (550nm)	30min	0.49489	0.36777	0.46963	0.47938	0.66667
	60min	0.42446	0.40054	0.42755	0.52938	0.60516
	90min	0.40221	0.34192	0.43033	0.56246	0.63964
	120min	0.43807	0.39109	0.40616	0.5372	0.56044

Appendix-Table 4 Lightness of silk fabrics dyed with Blueberry(520nm) and Red Cabbage(550nm) (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 20, 30, 40, 60, 80℃, time 30, 60, 90, 120min, Abs. 0.8)

(cf. Figure 22)

		CIE L*				
		20℃	30℃	40℃	60℃	80℃
Blueberry	30min	64.84	64.27	64.93	62.5	61.98
	60min	63.52	61.63	64.36	63.32	60.96
	90min	64.57	61.22	62.69	62.24	56.08
	120min	63.51	61.28	62.07	61.97	58.54
Red Cabbage	30min	67.77	67.65	68.41	69.25	73.56
	60min	68.12	67.18	68.53	70.49	71.08
	90min	67.56	66.44	67.83	70.67	71.06
	120min	67.19	66.98	67.95	70.24	67.68

Appendix-Table 5 Effect of dyeing time and temperature on L*,a*,b* of silk fabric dyed with Blueberry solution of Abs. 0.8 (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 40°C, time 30min, pH 2.3, 3, 4.5, 6, 7.5, 9, 11)

(cf. Figure 25, Figure 26, Figure 27, Table 10, Table 11)

Dyeing Condition	CIE L*a*b* (D65)		
pH value	L*	a*	b*
2.3	72.95	8.67	3.03
3	62.78	9.93	4.22
4.5	66.48	6.73	1.56
6	72.08	4.14	0.46
7.5	79.04	2.44	2.24
9	85.56	2.14	5.58
11	91.13	0.7	5.63

Appendix-Table 6 Effect of dyeing time and temperature on L*,a*,b* of silk fabric dyed with Blueberry solution of Abs. 7.041 (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 40°C, time 30min, pH 2.3, 3, 4.5, 6, 7.5, 9, 11)

(cf. Figure 25, Figure 26, Figure 27, Table 10, Table 11)

Dyeing Condition	CIE L*a*b* (D65)		
pH value	L*	a*	b*
2.3	62.24	14.48	1.58
3	51.64	15.21	3.53
4.5	52.46	9.32	0.55
6	58.97	4.91	-0.32
7.5	66.71	4.92	1.98
9	76.99	3.21	7.21
11	83.77	3.42	10

Appendix-Table 7 Effect of dyeing time and temperature on L*,a*,b* of silk fabric dyed with Red Cabbage (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 40°C, time 30min, Abs. 0.8, pH 2.3, 3, 4.5, 6, 7.5, 9, 11)

(cf. Figure 29, Figure 30, Table 12)

Dyeing Condition	CIE L*a*b* (D65)		
pH value	L*	a*	b*
2.3	79.2	4.61	14.86
3	67.04	6.25	18.14
4.5	74.65	6.18	8.33
6	74.43	7.49	-6.06
7.5	76.56	6.49	-3.24
9	80.95	4.64	0.28
11	88.71	1.89	8.76



















Appendix-Table 8 Effect of pH values of silk fabrics dyed with Blueberry(520nm) and Red Cabbage(550nm) (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 40°C(Blueberry), 80°C(Red Cabbage), time 30min, pH 2.3, 3, 4.5, 6, 7.5, 9, 11, Abs. 0.8) (cf. Figure 31)


















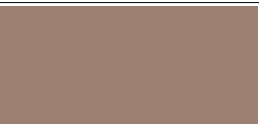



	pH value	K/S value
Blueberry (520nm)	pH2.3	0.38297
	pH3	0.70592
	pH4.5	0.63062
	pH6	0.37203
	pH7.5	0.1893
	pH9	0.09062
	pH11	0.03375
RedCabbage (550nm)	pH2.3	0.18478
	pH3	0.51416
	pH4.5	0.46333
	pH6	0.43251
	pH7.5	0.30048
	pH9	0.17859
	pH11	0.04879

Appendix-Table 9 Lightness of silk fabrics dyed with Blueberry(520nm) and Red Cabbage(550nm) (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 40°C(Blueberry), 80°C(Red Cabbage), time 30min, pH 2.3, 3, 4.5, 6, 7.5, 9, 11, Abs. 0.8) (cf. Figure 32)





	pH value	CIE L*
Blueberry (520nm)	pH2.3	72.95
	pH3	62.78
	pH4.5	66.48
	pH6	72.08
	pH7.5	79.04
	pH9	85.56
	pH11	91.13
RedCabbage (550nm)	pH2.3	79.2
	pH3	67.04
	pH4.5	74.65
	pH6	74.43
	pH7.5	76.56
	pH9	80.95
	pH11	88.71

Appendix-Table 10 Sample of silk fabrics dyed with Blueberry and Red Cabbage (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 20, 30, 40, 60, 80℃, time 30, 60, 90, 120min, Abs. 0.8)

Dyeing Condition		Natural Colorant	
Temp	Time	Blueberry	Red Cabbage
20℃	30min		
	60min		
	90min		
	120min		
30℃	30min		
	60min		
	90min		
	120min		
40℃	30min		

	60min		
	90min		
	120min		
60 °C	30min		
	60min		
	90min		
	120min		
80 °C	30min		
	60min		
	90min		
	120min		

Appendix-Table 11 Sample of silk fabrics dyed with Blueberry and Red Cabbage (Treatment condition: liquor ratio 1:200, temp. 40°C, time 30min, pH 2.3, 3, 4.5, 6, 7.5, 9, 11)

Dyeing Condition	Natural Colorant		
pH value	Blueberry	Blueberry(diluted)	Red Cabbage
2.3			
3			
4.5			
6			
7.5			
9			
11	